



**Uniwersytet Warszawski**  
**Wydział Chemii**

***SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA***  
***FIZYKOCHEMICZNA WYBRANYCH TLENOWYCH***  
***POCHODNYCH DWUWARTOŚCIOWEGO SREBRA***

*Przemysław Jan Malinowski*

Rozprawa doktorska przygotowana w  
Pracowni Oddziaływań Międzymolekularnych  
pod kierunkiem  
dr. hab. Wojciecha Grochali, prof. UW

**Warszawa 2012**



**Pracę dedykuję  
mojej Żonie, Kindze**









## *Podziękowania*

---

Ponieważ powstanie tej pracy nie byłoby możliwe bez pomocy wielu ludzi, pragnę im podziękować za wszelkie wsparcie, jakie otrzymałem w ciągu ostatnich czterech lat jakie mi zajęła realizacja opisanych niżej badań.

W pierwszej kolejności dziękuję dr. hab. Wojciechowi Grochali, prof. UW, za ogromne wsparcie, cenne dyskusje oraz motywację do dalszego pogłębiania wiedzy i zdobywania nowych umiejętności.

Za owocne rozmowy, wiedzę oraz wspianą atmosferę codziennej pracy dziękuję wszystkim członkom Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych (Centrum Nowych Technologii UW). W szczególności pragnę podziękować dr. Piotrowi Leszczyńskiemu za dzielenie się doświadczeniem i niezwykłym talentem do wyszukiwania najróżniejszych informacji naukowych oraz dr. Marianie Derzsi za wykonanie obliczeń DFT dla badanych związków.

Część eksperymentalna nie byłaby możliwa do zrealizowania bez pomocy dr. Zorana Mazeja z Instytutu Jożefa Stefana w Lublanie, który przeprowadził wszystkie operacje z użyciem bezwodnego fluorowodoru oraz mierzył widma ramanowskie. Podziękowania należą się tu także całemu zespołowi z Zakładu Chemii i Technologii Nieorganicznej pod kierownictwem prof. Gašpera Tavčara za dzielenie się wiedzą z zakresu w pracy z niezwykle agresywnymi związkami fluoru.

Serdecznie dziękuję również prof. Wiesławowi Łasosze i Jego zespołowi za pomoc w nauce rozwiązywania i udokładniania struktur krystalicznych z danych proszkowych.

Niezwykle pomocne w zrozumieniu techniki dyfrakcji proszkowej okazały się także dyskusje z dr. Damianem Pociechą z Wydziału Chemii UW oraz mgr. Grzegorzem Kaproniem z Wydziału Geologii UW.

Dziękuję prof. dr hab. Wiktorowi Koźmińskiemu za pomiary widm NMR oraz dr. Agnieszce Wołoś z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie oraz dr. Jadwidze Szydłowskiej z Wydziału Chemii UW za zmierzenie widm EPR badanych związków.

Dziękuję dr. Ewie Witkowskiej za pomoc w próbach zastosowania bezwodnego fluorowodoru na Wydziale Chemii UW.

Praca ta nie mogłaby zawierać tylu wyników, gdyby nie inspiracja oraz ogromne wsparcie i pomoc ze strony rodziny, w szczególności mojej Żony, Kingi.



Wyniki opisane w niniejszej rozprawie były możliwe do otrzymania dzięki wsparciu finansowemu pochodzącemu z następujących źródeł:

- z Fundacji na rzecz Nauki Polskiej – finansowanie projektu „Quest for superconductivity in crystal-engineered higher fluorides of silver” w ramach programu TEAM, współfinansowanego ze środków EFRR



- ze Słoweńskiej Agencji Badawczej ARRS – finansowanie w ramach grantu P1-0045



SLOVENIAN RESEARCH AGENCY

- z Narodowego Centrum Nauki – finansowanie w ramach projektu „AgCENT: nowe unikatowe materiały magnetyczne i elektronowe oparte o związki dwuwartościowego srebra”



NARODOWE CENTRUM NAUKI

- z Interdyscyplinarnego Centrum Modelowania Matematycznego – finansowanie w ramach grantu obliczeniowego G29-3



- z Projektu „Centrum Badań Przedklinicznych” finansowanego przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego



# Spis treści

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Wykaz skrótów i nazw używanych w pracy .....</b>             | <b>8</b>  |
| <b>Publikacje związane z realizacją pracy doktorskiej .....</b> | <b>11</b> |
| <b>Rozdział 1. Abstract .....</b>                               | <b>13</b> |
| <b>Rozdział 2. Streszczenie pracy .....</b>                     | <b>14</b> |
| <b>Rozdział 3. Wprowadzenie .....</b>                           | <b>16</b> |
| <b>Rozdział 4. Cel i struktura pracy .....</b>                  | <b>18</b> |

## **Przegląd literatury** **20**

### **Rozdział 5. Chemia srebra na +2 stopniu utlenienia .....** **21**

|   |    |
|---|----|
| 5.1. Połączenia fluorkowe .....   | 23 |
| 5.1.1. Fluorki dwuskładnikowe: $\text{AgF}_2$ , $\text{Ag}_2\text{F}_5$ i $\text{Ag}_3\text{F}_8$ .....   | 23 |
| 5.1.1.1. Reaktywność $\text{AgF}_2$ względem wybranych związków organicznych i nieorganicznych .....  | 26 |
| 5.1.2. Fluorosrebrany .....   | 27 |
| 5.2. Połączenia tlenkowe $\text{Ag(II)}$ .....  | 31 |
| 5.2.1. Tlenki srebra na wysokich stopniach utlenienia .....   | 32 |
| 5.2.2. Sole pseudodwuskładnikowe: $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ i $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ..... | 34 |
| 5.2.3. Roztwory wodne zawierające srebro dwuwartościowe .....   | 36 |
| 5.3. Połączenia $\text{Ag(II)}$ z innymi pierwiastkami (S, N) .....   | 37 |

### **Rozdział 6. Superkwasy .....** **40**

|  |    |
|--|----|
| 6.1. Teorie kwasowości .....   | 40 |
| 6.2. Superkwasy .....  | 41 |
| 6.2.1. Superkwasy w sensie Brønsteda i ich sole .....  | 41 |
| 6.2.1.1. Skala kwasowości Hammetta .....   | 41 |
| 6.2.1.2. Kwas siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i siarczany .....                             | 42 |
| 6.2.1.3. Fluorowodór ( $\text{HF}$ ) i fluorki .....   | 42 |
| 6.2.1.4. Kwas fluorosiarkowy ( $\text{HSO}_3\text{F}$ ) i fluorosiarczany .....                  | 44 |
| 6.2.1.5. Kwas trifluorometanosulfonowy (triflikowy, $\text{HSO}_3\text{CF}_3$ ) i triflany ..... | 46 |
| 6.2.1.6. Kwas nadchlorowy ( $\text{HClO}_4$ ) i nadchlorany .....                                | 46 |
| 6.2.1.7. Kwas azotowy (V) ( $\text{HNO}_3$ ) .....   | 47 |
| 6.2.1.8. Kwas difluorofosforowy ( $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ) i difluorofosforany .....           | 47 |
| 6.2.2. Superkwasy w sensie Lewisa .....  | 49 |
| 6.2.2.1. Trójtlenek siarki ( $\text{SO}_3$ ) .....   | 50 |
| 6.2.3. Superkwasy sprzężone .....  | 50 |

### **Rozdział 7. Przykłady zastosowań związków srebra na wysokich stopniach utlenienia .....** **52**

### **Rozdział 8. Wybrane metody badania wybranych właściwości fizykochemicznych oraz strukturalnych soli nieorganicznych .....** **54**

|  |    |
|--|----|
| 8.1. Spektroskopia oscylacyjna: IR i Raman .....               | 54 |
| 8.2. Dyfrakcja rentgenowska .....                              | 57 |
| 8.2.1. Źródła promieniowania rentgenowskiego .....             | 57 |
| 8.2.2. Powstawanie i intensywność refleksów .....              | 58 |
| 8.2.2.1. Warunek dyfrakcji: prawo Bragga i sieć odwrotna ..... | 58 |
| 8.2.2.2. Czynniki struktury a intensywność refleksu .....      | 59 |

|  |    |
|--|----|
| 8.2.2.3. Czynniki temperaturowe .....  | 60 |
| 8.2.3. Dyfrakcja proszkowa w metodzie Debye-Scherrera-Hulla.....   | 61 |
| 8.2.4. Wpływ wybranych parametrów próbki na intensywność i profil refleksów<br>w dyfrakcji proszkowej..... | 64 |
| 8.2.4.1. Preferowana orientacja .....  | 64 |
| 8.2.4.2. Rozmiar krystalitów .....   | 65 |
| 8.2.4.3. Absorpcja promieniowania.....   | 65 |
| 8.2.5. Udokładnianie struktury krystalicznej metodą Rietvelda .....  | 66 |
| 8.2.5.1. Więzy w udokładnianiu struktury .....   | 67 |
| 8.2.6. Suma walencyjności wiązań .....   | 68 |
| 8.3. Podstawy magnetochemii.....   | 70 |
| 8.3.1. Diamagnetyzm .....  | 71 |
| 8.3.2. Paramagnetyzm.....  | 72 |
| 8.3.3. Ferromagnetyzm i antyferromagnetyzm .....   | 72 |
| 8.3.4. Ferromagnetyki .....  | 73 |
| 8.3.5. Antyferromagnetyki .....  | 74 |
| 8.3.6. Oddziaływanie spinów w izolatorach .....  | 75 |
| 8.3.6.1. Sprężenie magnetyczne przez przestrzeń .....  | 75 |
| 8.3.6.2. Nadwymiana.....   | 75 |
| 8.3.6.3. Wymiana antysymetryczna (oddziaływanie Działoszyńskiego-<br>Moriyi) .....                         | 76 |
| 8.3.7. Reguły Goodenougha-Kanamoriego-Andersona .....  | 76 |
| 8.4. Termochemia i analiza termiczna .....   | 77 |
| 8.4.1. Termogravimetria (TGA).....   | 77 |
| 8.4.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).....  | 79 |
| 8.4.3. Pomiary sprzężone TGA-DSC-EGA .....   | 79 |
| 8.4.4. Wyznaczanie energii aktywacji procesów na podstawie danych TGA i<br>DSC .....                       | 80 |

## Wyniki własne

83

### **Rozdział 9. Metodyka i aparatura badawcza.....**

84

|   |    |
|---|----|
| 9.1. Manipulacja odczynnikami poza linią próżniową.....                                       | 84 |
| 9.2. Charakterystyka stosowanych fluoropolimerów .....  | 85 |
| 9.3. Fluoropolimerowa linia próżniowa .....   | 87 |
| 9.4. Aparatura do rejestracji widm oscylacyjnych .....  | 89 |
| 9.5. Aparatura do dyfrakcji rentgenowskiej i programy do analizy danych<br>dyfrakcyjnych..... | 89 |
| 9.6. Magnetometr .....  | 91 |
| 9.7. Termogravimetr sprzężony z układem do analizy wydzielanych gazów .....                   | 91 |
| 9.8. Spektrometry EPR.....  | 93 |
| 9.9. Odczynniki .....   | 93 |

### **Rozdział 10. Wybór układów do badania.....**

94

### **Rozdział 11. AgSO<sub>4</sub>: siarczan srebra (II) .....**

95

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 11.1. Metody syntezy .....        | 95  |
| 11.2. Struktura krystaliczna..... | 97  |
| 11.3. Widma oscylacyjne .....     | 103 |

|  |            |
|--|------------|
| 11.4. Właściwości magnetyczne.....   | 106        |
| 11.5. Rozkład termiczny.....   | 109        |
| 11.6. Analiza produktu syntezy b).....   | 113        |
| 11.7. $\text{AgHSO}_4$ : wodorosiarczan srebra (I).....  | 116        |
| 11.8. $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ : pirosiarczan srebra (I).....   | 118        |
| 11.8.1. Synteza i widma oscylacyjne .....  | 118        |
| 11.8.2. Rozkład termiczny.....   | 121        |
| 11.8.3. Struktura krystaliczna.....  | 122        |
| 11.9. Produkt reakcji $\text{AgSO}_4$ i $\text{SO}_3$ .....  | 124        |
| 11.9.1. Synteza .....  | 124        |
| 11.9.2. Analiza proszkową dyfrakcją rentgenowską.....  | 125        |
| 11.9.3. Analiza spektroskopią IR .....   | 126        |
| 11.9.4. Analiza termiczna.....   | 128        |
| 11.9.5. Własności magnetyczne .....  | 129        |
| <b><u>Rozdział 12. <math>\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2</math>: fluorosiarczan srebra (II).....</u></b>  | <b>131</b> |
| 12.1. Metody syntezy .....   | 131        |
| 12.2. Struktura krystaliczna.....  | 133        |
| 12.3. Widmo oscylacyjne .....  | 135        |
| 12.4. Właściwości magnetyczne.....   | 137        |
| 12.5. Rozkład termiczny.....   | 140        |
| 12.6. Charakterystyka strukturalna fluorosiarczanu srebra (I, II): $\text{Ag}^{\text{I}}_2\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ .....                                    | 142        |
| <b><u>Rozdział 13. <math>\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2</math>: trifluorometanosulfonian srebra (II) .....</u></b>  | <b>147</b> |
| 13.1. Metody syntezy .....   | 147        |
| 13.2. Struktura krystaliczna.....  | 148        |
| 13.3. Widmo oscylacyjne .....  | 152        |
| 13.4. Właściwości magnetyczne.....   | 156        |
| 13.5. Rozkład termiczny.....   | 158        |
| 13.6. $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ : trifluorometanosulfonian srebra (I).....  | 161        |
| 13.6.1. Struktura krystaliczna w temperaturze pokojowej .....  | 161        |
| 13.6.2. Widmo oscylacyjne .....  | 164        |
| 13.7. $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ : trifluorometanodisiarczan srebra (I) .....   | 166        |
| 13.7.1. Struktura krystaliczna.....  | 166        |
| 13.7.2. Analiza termiczna.....   | 169        |
| 13.7.3. Widmo w podczerwieni.....  | 170        |
| <b><u>Rozdział 14. <math>\text{Ag}^{\text{I}}_4\text{Ag}^{\text{II}}_5(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}</math>: difluorofosforan srebra na mieszanym stopniu utlenienia .....</u></b> | <b>172</b> |
| 14.1. Synteza soli difluorofosforanowych zawierających $\text{Ag}(\text{II})$ .....  | 172        |
| 14.1.1. Metoda otrzymywania bezwodnego $\text{HPO}_2\text{F}_2$ .....  | 174        |
| 14.1.2. Synteza $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ .....   | 175        |
| 14.2. Struktura krystaliczna.....  | 176        |
| 14.3. Właściwości magnetyczne.....   | 182        |
| 14.4. Widmo w podczerwieni.....  | 183        |
| 14.5. Analiza termiczna.....   | 186        |



|   |                   |
|---|-------------------|
| 14.6. $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ : difluorofosforan srebra (I) .....   | 187               |
| 14.6.1. Synteza.....  | 187               |
| 14.6.2. Struktura krystaliczna .....  | 189               |
| 14.6.3. Analiza termiczna .....   | 191               |
| 14.6.4. Widmo w podczerwieni .....  | 192               |
| <b><u>Rozdział 15. <math>\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2</math> i <math>\text{Ag}(\text{NO}_3)_2</math>: nadchloran srebra (II) oraz azotan srebra (II) .....</u></b> | <b><u>195</u></b> |
| <b><u>Rozdział 16. Podsumowanie .....</u></b>   | <b><u>200</u></b> |
| <b><u>Rozdział 17. Perspektywy dalszych badań .....</u></b>   | <b><u>203</u></b> |
| <b><u>Rozdział 18. Bibliografia .....</u></b>   | <b><u>204</u></b> |

**Dodatek – kopie publikacji związanych z realizacją pracy doktorskiej**

## Wykaz skrótów i nazw używanych w pracy

---

HTSC – (ang. *high temperature superconductor* lub *high temperature superconductivity*) nadprzewodnik wysokotemperaturowy lub nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe, w zależności od kontekstu

OTf – skrót oznaczający grupę trifluorometanosulfonową,  $\text{SO}_3\text{CF}_3$

aHF – bezwodny fluorowódór (ang. *anhydrous HF*)

DFT – teoria funkcjonału gęstości elektronowej (ang. *Density Functional Theory*)

LDA – (ang. *Local Density Approximation*) przybliżenie lokalnej gęstości elektronowej

GGA – (ang. *Generalized Gradient Approximation*) przybliżenie gradientowe

GGA+U – metoda GGA z uwzględnieniem korelacji elektronowej przy pomocy parametru U oznaczającego energię odpychania kulombowskiego elektronów

PBEsol – funkcjonal Perdew, Burke i Ernzerhofa dla obliczeń DFT w ciała stałych

HSE06 – funkcjonal Heyda-Scuseria-Ernzerhofa

mg – miligram

eV – elektronovolt

$E_{akt}$  – energia aktywacji

K – kelwin

$\rho$  – gęstość

Å – angstrom,  $10^{-10}$  metra

$k_B$  – stała Boltzmanna

$\mathbf{H}$  – wektor natężenia pola magnetycznego

G – gauss, jednostka indukcji pola magnetycznego (układ CGS)

$T_c$  – temperatura Curie

$T_{sc}$  – temperatura krytyczna nadprzewodnika

$\mu_0$  – przenikalność magnetyczna próżni

$\mu_B$  – magneton Bohra

$\mu_{eff}$  – efektywny moment magnetyczny

Oe – ersted, jednostka natężenia pola magnetycznego

$g_{295K}$  – współczynnik rozszczepienia spektroskopowego w temperaturze 295 K

$S, L, J$  – liczby kwantowe charakteryzujące moment pędu, odpowiednio spinowy, orbitalny i wypadkowy

$J$  – stała sprzężenia magnetycznego

EPR – (ang. *Electron Paramagnetic Resonance*) elektronowy rezonans paramagnetyczny

Opis oznaczeń używanych do opisu pasm obserwowanych w widmach oscylacyjnych:

vs – bardzo silne

s – silne

m – średnie

w – słabe

vw – bardzo słabe

sh – ramię pasma

$v_s$  – symetryczne drganie rozciągające

$v_{as}$  – antysymetryczne drganie rozciągające

$\delta$  – drganie zginające (typ drgania deformacyjnego)

$\Theta$  – w dyfrakcji rentgenowskiej: kąt padania wiązki na płaszczyznę, w częściach dotyczących magnetyzmu: stała Weissa.

$\mathbf{h}$ , (hkl) – refleks pochodzący od płaszczyzny opisanej trójką wskaźników Millera (hkl)

{hkl} – rodzina płaszczyzn i refleksów symetrycznie równoważnych płaszczyźnie i refleksowi (hkl)

[hkl] – kierunek wyróżniony przez wektor w sieci rzeczywistej

$F(\mathbf{h})$  – czynnik struktury dla refleksu  $\mathbf{h}$

BVS – (ang. *bond valence sum*) sumy walencyjności wiązań

$\mu$  – współczynnik absorpcji liniowej promieniowania ( $\text{mm}^{-1}$ );  $\mu(\text{Cu}, K\alpha)$  –  $\mu$  dla promieniowania  $\text{Cu}K\alpha$ .

FWHM(hkl) – (ang. *Full Width at Half Maximum*) szerokość połówkowa refleksu (hkl)

j. arb. – jednostki arbitralne (skala liniowa)

Poza wymienionymi wyżej skrótami w pracy pojawiają się jeszcze inne, jednak jedynie w ograniczonym zakresie. Stąd wyjaśnienia ich dotyczące zamieszczone zostały w tych częściach tekstu, w których obecne są skróty.



## Publikacje związane z realizacją pracy doktorskiej

---

1. M. Derzsi, A. Budzianowski, V. V. Struzhkin, P. J. Malinowski, P. J. Leszczyński, Z. Mazej, W. Grochala  
„Redetermination of crystal structure of  $\text{Ag(II)SO}_4$  and its high pressure behavior up to 30 GPa”  
Praca przyjęta do druku w *CrystEngComm*, DOI: 10.1039/C2CE26282G.
  2. W. Grochala, M. K. Cyrański, M. Derzsi, T. Michałowski, P. J. Malinowski, Z. Mazej, D. Kurzydłowski, W. Koźmiński, A. Budzianowski, P. J. Leszczyński  
„Crystal and electronic structure, lattice dynamics and thermal properties of  $\text{Ag(I)(SO}_3\text{)R}$  ( $\text{R}=\text{F}$ ,  $\text{CF}_3$ ) Lewis acids in the solid state”  
*Dalton Transactions* **2012**, 41, 2034–2047.
  3. P. J. Malinowski, M. Derzsi, Z. Mazej, Z. Jaglić, P. Leszczyński, T. Michałowski, W. Grochala  
„ $\text{Ag(SO}_3\text{F)}_2$ , silver(II) fluorosulfate – a thermally fragile ferromagnetic derivative of divalent silver in oxa- ligand environment”  
*European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 16, 2499–2507.
  4. T. Michałowski, P. J. Malinowski, M. Derzsi, Z. Mazej, Z. Jaglić, P. Leszczyński, W. Grochala  
„ $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  – a rare example of mixed valence  $\text{Ag(I)/Ag(II)}$  compound showing 1D antiferromagnetism”  
*European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 16, 2508–2516.
  5. P. J. Malinowski, Z. Mazej, M. Derzsi, Z. Jaglić, J. Szydłowska, T. Gilewski, W. Grochala  
„Silver (II) triflate with one dimensional  $[\text{Ag(II)(SO}_3\text{CF}_3)_{4/2}]_\infty$  chains hosting antiferromagnetism”  
*CrystEngComm* **2011**, 13, 6871–6879.
  6. M. Derzsi, P. J. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala  
„Phonon spectra and phonon-dependent properties of  $\text{AgSO}_4$ , an unusual sulfate of divalent silver”  
*Vibrational Spectroscopy* **2011**, 57, 334–337.
  7. P. J. Malinowski, M. Derzsi, A. Budzianowski, P. Leszczyński, B. Gawęł, Z. Mazej, W. Grochala,  
„Unusual thermal decomposition of  $\text{Ag(II)SO}_4$  yielding  $\text{Ag(I)}_2\text{S}_2\text{O}_7$ : bending the Hammond’s rule”  
*Chemistry – A European Journal* **2011**, 17, 10524–10527.
- Publikacja uhonorowana okładką czasopisma**
8. P. J. Malinowski, M. Derzsi, B. Gawęł, W. Łasocha, Z. Jaglić, Z. Mazej, W. Grochala  
„ $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ : genuine sulfate of divalent silver with anomalously strong 1D antiferromagnetic interactions”  
*Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 1683–1686.
- Publikacja uznana jako VIP (Very Important Paper) oraz uhonorowana okładką czasopisma**



## Rozdział 1. Abstract

---

*“Synthesis and physicochemical characterization of selected derivatives of divalent silver”*

The thesis describes results of the research aiming at synthesis and characterization of selected oxo-derivatives of silver (II). The dissertation consists of two major parts: literature overview and own results. The first part contains mini-review of compounds of Ag(II) and information about acids that were important in the preparative part of the research. Applications of Ag(II) compounds and the most important methods used to characterize the obtained compounds are also described.

The author's own research resulted in synthesis and characterization of the following Ag(II) oxo-salts:  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  and mixed valence Ag(I)/Ag(II):  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ . Their crystal structures were determined based on X-ray powder diffraction data. Also their magnetic properties, oscillation spectra and thermal decomposition processes were described. For the first three compounds the obtained results are supported by DFT calculations. All of these salts occurred to be thermally fragile as they decompose exothermally to Ag(I) salts in temperatures not exceeding 160°C. Magnetic properties strongly depend on the geometry of links between adjacent paramagnetic centres and covalence of the Ag-O bond.  $\text{AgSO}_4$  and  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  exhibit strong antiferromagnetic coupling within 1D chains, whereas  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  and  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  are weak ferromagnets.

Attempts to synthesize  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$  have failed, because the obtained products decompose even below 0°C, which makes their characterization inherently difficult. Reaction between  $\text{AgSO}_4$  and  $\text{SO}_3$ , which meant to lead to silver (II) pyrosulfate,  $\text{AgS}_2\text{O}_7$ , yielded brown solid. At the current stage of the research it is not possible to determine the crystal structure of the product, but judging from IR spectra there are S-O-S bridges in its structure. It is a weak ferromagnet.

While characterizing the above mentioned Ag(II) salts it was necessary to determine structures or thermal and spectroscopic properties of certain Ag(I) compounds, which often constituted contaminations or products of thermal decomposition of the former. Correspondingly,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AgHSO}_4$ ,  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ ,  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  and  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  were examined.

## Rozdział 2. Streszczenie pracy

---

Niniejsza dysertacja przedstawia wyniki badań nad syntezą i charakterystyką wybranych tlenkowych soli srebra (II). Praca składa się zasadniczo z dwóch części: przeglądu literaturowego oraz przedstawienia i omówienia wyników własnych. Pierwsza z nich stanowi przegląd związków zawierających Ag(II). Opisano w niej także własności fizykochemiczne kwasów istotnych z punktu widzenia części preparatywnej badań własnych. Znajduje się w niej także krótka informacja na temat przykładowych zastosowań związków dwuwartościowego srebra a także omówienie najistotniejszych technik badawczych wykorzystywanych w charakterystyce otrzymanych związków. Przedstawiona metodyka pracy oraz podstawowe założenia konstrukcji wykorzystywanej aparatury powstały dzięki danym literaturowym oraz doświadczeniu autora zdobytemu m.in. dzięki współpracy z Instytutem Jožefa Stefana w Lublanie.

W toku pracy otrzymano i scharakteryzowano następujące sole zawierające Ag(II):  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  oraz sól mieszaną Ag(I)/Ag(II):  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ . Udało się ustalić ich struktury krystaliczne na podstawie danych proszkowych, określić własności magnetyczne, strukturę oscylacyjną oraz przebadać ich rozkład termiczny. Dla pierwszych trzech związków uzyskane wyniki okazały się być zgodne z rezultatami przewidywań własności na podstawie obliczeń kwantowomechanicznych (DFT). Wszystkie te związki okazują się być dość nietrwałe termicznie rozkładając się egzotermicznie do soli Ag(I) oraz cząsteczkowego tlenu lub odpowiedniego nadtlenu w temperaturach niższych niż  $160^\circ\text{C}$ . Własności magnetyczne silnie zależą od geometrii połączeń między centrami paramagnetycznymi oraz charakteru kowalencyjnego wiązań Ag-O.  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  wykazują silne sprzężenie antyferromagnetyczne propagowane w jednowymiarowych łańcuchach, natomiast dwie pozostałe sole są ferromagnetykami o znacznie niższej energii oddziaływań magnetycznych między Ag(II).

Niepowodzeniem zakończyły się próby syntezy  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  oraz  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ , ponieważ otrzymane produkty ulegają rozkładowi już w temperaturach poniżej  $0^\circ\text{C}$ , co uniemożliwia potwierdzenie ich tożsamości oraz określenie własności. W reakcji  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$ , w założeniu mającej prowadzić do pirosiarczanu srebra (II),  $\text{AgS}_2\text{O}_7$ , otrzymano brązowe ciało stałe. Na prezentowanym etapie badań nie jest możliwe potwierdzenie tożsamości uzyskanego produktu, wiadomo jednak, że jest to słaby ferromagnetyk i że jego struktura zawiera mostki S-O-S.

W toku badań nad solami Ag(II) konieczne okazała się synteza i określenie własności soli Ag(I), ponieważ często stanowiły one zanieczyszczenie soli srebra (II) lub były produktem ich rozkładu termicznego. W związku z tym scharakteryzowano następujące sole:



$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AgHSO}_4$ ,  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ ,  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  oraz  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . Wyniki dla każdej z tych soli zamieszczono na końcu rozdziału dotyczącego powiązanej z nią soli  $\text{Ag}(\text{II})$ .

## Rozdział 3. Wprowadzenie

---

Chemia srebra obejmuje głównie związki na +1 stopniu utlenienia, jednak już od lat 90-tych XIX wieku znane są związki srebra na wyższych stopniach utlenienia. Henry Moissant działając czystym fluorem na blachę srebrną otrzymał pierwszy związek srebra dwuwartościowego – fluorek srebra (II),  $\text{AgF}_2$ .<sup>1</sup> Jednak przez długie lata chemia srebra na drugim stopniu utlenienia nie była rozwijana, głównie ze względu na bardzo dużą reaktywność jego związków.

Wysoki potencjał utleniający pary  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ , wynoszący w wodnym środowisku kwaśnym 1,98 V<sup>2</sup> jest przyczyną dla której  $\text{Ag(II)}$  może znajdować się jedynie w sąsiedztwie ligandów bardzo odpornych na utlenianie. Rodzi to trudności nie tylko w doborze reagentów syntezy, ale również aparatury, m.in. odpowiednich materiałów konstrukcyjnych.

Dotychczasowe badania nad układami zawierającymi  $\text{Ag(II)}$  były zdominowane przez układy fluorkowe, czego przyczyną jest znaczna odporność anionów fluorkowych na utlenianie. Z tego względu wykazują one stabilność w szerokim zakresie temperatur sięgającym 700°C dla  $\text{AgF}_2$ .<sup>3</sup> Ułatwia to znacznie syntezę i charakterystykę tych soli. Znacząco kowalencyjny charakter wiązania  $\text{Ag(II)-F}$  sprawia, że wiele spośród tych związków wykazuje interesujące właściwości magnetyczne, czego przykładem może być  $\text{AgF}_2$ , związek wykazujący bardzo złożoną strukturę magnetyczną, dla którego stała Curie-Weissa wynosi -715 K.<sup>4</sup> Pomimo tych właściwości wyższe fluorki srebra nie znalazły szerokiego zastosowania w procesach przemysłowych, nie licząc doniesienia, że  $\text{AgF}_2$  był badany jako potencjalny czynnik fluoryzujący do syntezy  $\text{UF}_6$  w procesie wzbogacania uranu.<sup>5</sup>

Jednak w roku 2001 pojawiła się publikacja sugerująca, że układy zawierające srebro dwuwartościowe i wykazujący szereg takich cech, jak np. warstwowa budowa, koordynacja  $\text{Ag(II)}$  w formie wydłużonego oktaedru wraz z zachowaniem równoległości tych oktaedrów, mogą stanowić prekursor nadprzewodników wysokotemperaturowych (HTSC), podobnie jak to się ma z układami  $\text{Cu(II)-O}$  np. w  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .<sup>6</sup>

Przewidywania teoretyczne wykazały, że dla układów srebra (II) temperatura krytyczna nadprzewodnictwa,  $T_c$ , może osiągnąć nawet ok. 270 K.<sup>7</sup> Należy tu wspomnieć, że od czasu odkrycia nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego przez Bednorza i Mullera w 1986 roku<sup>8</sup> przeprowadzono ogromną liczbę syntez nowych nadprzewodników a najwyższą temperaturę krytyczną równą 164 K zanotowano dla  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  pod ciśnieniem 31 GPa<sup>9</sup>. Pod ciśnieniem atmosferycznym najwyższa  $T_{sc}$  wynosi 138 K dla  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$ . Cały czas trwają intensywne badania mające na celu otrzymanie materiału, który wykazywałby zerowy opór w temperaturach rzędu -80°C (193 K), ponieważ już taka temperatura jest

względnie prosta do utrzymania. Otrzymanie takiego materiału pozwoliłoby na szereg nowych aplikacji nadprzewodników np. budowę procesorów o częstotliwości taktowania rzędu THz, konstrukcję bezstratnych linii przesyłowych nowej generacji itp. a także ich upowszechnienie.

Argumentacja podana w pracy z 2001 roku<sup>6</sup> dotyczyła układów fluorkowych, jednak poszukiwania nowego nadprzewodnika nie muszą być ograniczone jedynie do tych anionów i mogą obejmować także układy zawierające inne ligandy, X. Istotne są tu takie cechy materiału, jak kowalencyjny charakter wiązania Ag(II)-X, budowa warstwowa czy też silne sprzężenie antyferromagnetyczne pomiędzy centrami paramagnetycznymi w obrębie warstwy. Dotychczasowe badania nad układami fluorkowymi nie doprowadziły do syntezy takiego związku; chociaż doniesiono o zaobserwowaniu efektu Meissnera-Ochsenfelda w układzie Be-Ag(II)-F,<sup>10</sup> jednak nie udało się wskazać fazy za to odpowiedzialnej. W tej sytuacji jednym z rozwiązań jest dalsza eksploracja chemii fluorków, jednak uzasadnione jest także poszukiwanie potencjalnych kandydatów na prekursor HTSC wśród innych pochodnych zawierających Ag(II). Ze względu na dużą elektroujemność tlenu, którą przewyższa jedynie fluor, pochodne tlenkowe srebra (II) są logicznym kandydatem do przebadania pod kątem poszukiwania ciekawych własności magnetycznych oraz HTSC.

Jednak problemem z tą grupą związków jest wyżej wspomniany znaczny potencjał utleniający Ag(II), ograniczający liczbę poznanych związków zawierających połączenia Ag(II)-O. Spośród nich wiele należy do układów magnetycznie rozcieńczonych, zawierających jedynie izolowane atomy Ag(II). Syntezę układów o pożądanym właściwościach strukturalnych i magnetycznych, poprzedzać musi dokładna charakterystyka znanych prostych soli tlenkowych Ag(II). Do momentu rozpoczęcia badań opisanych w niniejszej pracy, w literaturze obecne były jedynie doniesienia na temat trzech prostych soli tlenowych zawierających Ag(II), mianowicie fluorosiarczanów srebra (II)<sup>11</sup>,  $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$  oraz srebra na mieszanym stopniu utlenienia (I, II):  $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ <sup>11</sup>, a także trifluorometanosulfonianu srebra (II),  $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .<sup>12</sup> Jak to zostało opisane w Rozdziale 5.2, ich charakterystyka pozostawała znacząco niekompletna. Najistotniejszy jest brak znajomości ich struktur krystalicznych, ponieważ bez tych informacji nie jest możliwe zrozumienie ich właściwości oraz planowanie modyfikacji ich struktury w celu otrzymania materiałów o zadanych cechach.

Z przedstawionych powyżej powodów podjęto badania mające na celu rozszerzenie wiedzy dotyczącej soli tlenowych srebra dwuwartościowego poprzez syntezę oraz charakterystykę takich pochodnych – zarówno znanych, jak i nowych.

## Rozdział 4. Cel i struktura pracy

---

Celem niniejszej pracy była synteza oraz charakterystyka nowych stałych tlenowych pochodnych srebra dwuwartościowego pod kątem struktury krystalicznej, właściwości magnetycznych, przebiegu rozkładu termicznego oraz widm oscylacyjnych. Jako układy docelowe wybrano następujące sole: siarczan (VI)\* srebra (II) ( $\text{AgSO}_4$ ), pirosiarczan srebra (II) ( $\text{AgS}_2\text{O}_7$ ), fluorosiarczan srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ), trifluorometanosulfonian srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ), azotan (V) srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ ), nadchloran srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ ) oraz difluorofosforan srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ ). Wyboru dokonano na podstawie wcześniejszych badań oraz danych literaturowych pozwalających przypuszczać, że ww. sole będą stabilne.<sup>13, 14</sup> Niektóre z nich zostały już częściowo scharakteryzowane (np.  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ <sup>11</sup>,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ <sup>12</sup>), jednak jak wspomniano we Wprowadzeniu, nie wyznaczono ich struktury krystalicznej. Ze względu na często spotykane zanieczyszczenia związków  $\text{Ag}(\text{II})$  solami  $\text{Ag}(\text{I})$ , konieczne było określenie własności także tych ostatnich.

Istotne dla dalszych badań prowadzonych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego oraz w Centrum Nowych Technologii jest również wdrożenie oraz opracowanie nowych metod i metodyki pracy silnie reaktywnymi związkami czułymi na warunki atmosferyczne. Było to możliwe dzięki współpracy z naukowcami z Instytutu Jožefa Stefana w Lublanie posiadającymi wieloletnie doświadczenie w pracy z tego typu substancjami. Opis ww. procedur i aparatury został tu zamieszczony jako łatwo dostępne źródło informacji umożliwiające podjęcie przez inne osoby pierwszych kroków w pracy z silnie korozyjnymi, agresywnymi chemicznie lub bardzo wrażliwymi na wilgoć substancjami.

Praca składa się z 18 rozdziałów, przy czym pierwszy stanowi wprowadzenie do problemu, drugi przedstawia cel i strukturę pracy, natomiast rozdziały 16 – 18 zostały przeznaczone na podsumowanie, wnioski końcowe, perspektywy dalszych badań oraz bibliografię. W części teoretycznej zawierającej się w rozdziałach 5 – 8 przedstawiono podsumowanie chemii srebra na drugim stopniu utlenienia (Rozdział 5) z uwzględnieniem zarówno układów fluorkowych, jak i połączeń  $\text{Ag}(\text{II})\text{-O}$ ,  $\text{Ag}(\text{II})\text{-N}$  i  $\text{Ag}(\text{II})\text{-S}$ . Ze względu na szerokie zastosowanie w części syntetycznej superkwasów, Rozdział 6 poświęcono na przybliżenie ich właściwości. W Rozdziale 7 przedstawiono przykłady zastosowań związków  $\text{Ag}(\text{II})$ . Rozdział 8 poświęcono omówieniu najważniejszych technik badawczych stosowanych w niniejszej pracy. Szczególnie dużo uwagi poświęcono tu proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, ponieważ dzięki tej metodzie wyznaczono struktury prawie wszystkich opisanych niżej związków. Więcej szczegółów dotyczących metodyki pracy syntetycznej oraz

---

\* W niniejszej pracy mowa będzie jedynie o związkach zawierających aniony siarczanowych (VI) i azotanowych (V), w związku z czym w dalszej części pracy brak oznaczenia wartościowości atomu centralnego anionu oznaczać będzie S (VI) i N (V).

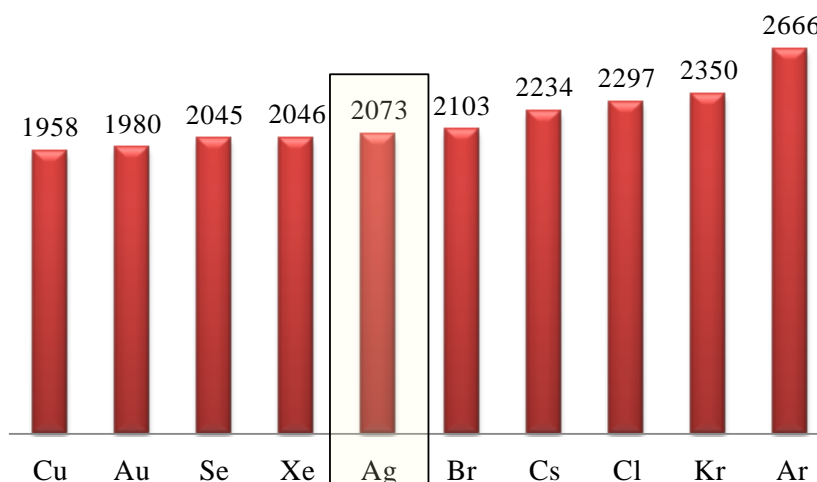
aparatury pomiarowej, dzięki którym otrzymano badane sole i dane niezbędne do ich charakteryzacji, zostało umieszczonych w Rozdziale 9. Rozdział 10 przedstawia uzasadnienie wyboru związków wytypowanych do przebadania. Rozdziały od 11 do 15 zawierają charakterystykę badanych soli. Każdy z nich jest poświęcony osobnej grupie anionów i ich pochodnym. Struktura opisu w każdym przypadku jest taka sama: w pierwszej kolejności przedstawiona jest dana sól Ag(II), natomiast później zamieszczone są wyniki badań dla soli Ag(I), które zwykle stanowią zanieczyszczenie lub produkt rozkładu próbek zawierających srebro dwuwartościowe. W przypadku rozdziału traktującego o  $\text{AgSO}_4$ , jako podrozdział została zamieszczona także charakterystyka produktu reakcji tego siarczanu z  $\text{SO}_3$ . W trakcie badań nad  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  scharakteryzowano także nową sól:  $\text{Ag}^1\text{S}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ , o której pierwotnie mylnie sądzono, że stanowi jeden z niezidentyfikowanych produktów rozkładu termicznego soli Ag(II).

# *Przegląd literatury*

## Rozdział 5. Chemia srebra na +2 stopniu utlenienia

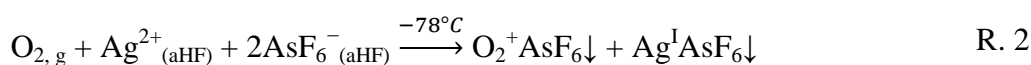
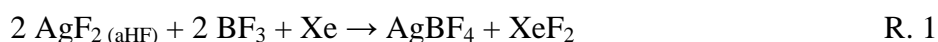
Srebro zarówno w przyrodzie jak i w przedmiotach użytku codziennego występuje najczęściej na 0 (np. srebro rodzime jako minerał, srebrne monety, powłoki antybakteryjne) lub +1 stopniu utlenienia (np. chlorargiryt:  $\text{AgCl}$ , argentyt:  $\text{Ag}_2\text{S}$ , powłoki kliszy fotograficznych). Najrzadziej spotykaną formą srebra, wyłączając  $\text{Ag(V)}$ , jest natomiast +2 stopień utlenienia. Powodem tego jest znaczna reaktywność i często spotykana niestabilność takich związków, co przekłada się na trudności w ich otrzymaniu i manipulowaniu nimi.

Warto wspomnieć, że lżejszy analog srebra – miedź – występuje głównie właśnie w formie związków jonu dwuwartościowego. Jednak srebro w stosunku do innych metali, z wyjątkiem metali alkalicznych, wykazuje dużo większą drugą energię jonizacji. Przewyższa ona nawet drugą energię jonizacji ksenonu (Rysunek 1).<sup>3</sup>



Rysunek 1. Drugie energie jonizacji wybranych pierwiastków (kJ/mol)<sup>3</sup>

Ze znaczną energią drugiej jonizacji wiąże się wysoki potencjał utleniający srebra (II). Potencjał redoks pary  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$  wynosi w środowisku kwaśnym  $+1.98 \text{ V}^2$ , a w środowisku skrajnie kwaśnym, tj. w bezwodnym fluorowodorze (aHF), rośnie do  $+2.27 \text{ V}^{15}$ . W tych warunkach mogą zajść takie reakcje jak utlenianie Xe do  $\text{Xe}^{2+}$  (R. 1)<sup>16</sup> czy też  $\text{O}_2$  do  $\text{O}_2^+$  (R. 2, w  $-78^\circ\text{C}$ )<sup>17</sup>:



Kolejną manifestacją niezwykle wysokiego powinowactwa  $\text{Ag}^{2+}$  (a także  $\text{Ag}^{3+}$ ) do elektronów jest fakt, że ich fluorki wykazują znaczny udział charakteru kowalencyjnego.<sup>18</sup>

Związki Ag(II) często są barwne, na co wpływają dwa czynniki. Pierwszym jest rozszczepienie poziomów 4d w  $\text{Ag}^{2+}$ , które jest większe niż w przypadku poziomów 3d  $\text{Cu}^{2+}$ . Powodem tego jest większa rozciągłość przestrzenna orbitali 4d niż 3d i ich lepsze oddziaływanie z orbitalami ligandów.<sup>19</sup> Drugim jest duża energia wiązania częściowo niezapełnionych poziomów 4d srebra, dzięki której przejścia ligand-metal mogą być wzbudzone kwantami o niższej energii niż ma to miejsce w przypadku miedzi (II). Konsekwencją tego jest brązowy kolor  $\text{AgF}_2$  czy niebieski kolor związków, gdzie  $\text{Ag}^{2+}$  jest słabiej koordynowane przez aniony, np. w  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  oraz w roztworze tej soli w bezwodnym fluorowodorze (aHF) (Rysunek 2). Odpowiednie związki Cu(II) są bezbarwne.



Rysunek 2. Roztwór  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  w aHF

Ze względu na swoją konfigurację elektronową 4d<sup>9</sup>,  $\text{Ag}^{2+}$  ulega efektowi Jahna-Tellera i jest, podobnie jak w przypadku  $\text{Cu}^{2+}$ , najczęściej spotykane jest w koordynacji odkształconego (najczęściej wydłużonego) oktaedru. Ligandy ekwatorialne znajdują się zwykle w odległości ok. 2–2,2 Å, natomiast apikalne w odległości powyżej 2,4 Å.

Pomimo dużej reaktywności Ag(II), współcześnie znanych jest ponad 100 związków zawierających ten kation, z których niektóre zostaną opisane poniżej. Są to w zdecydowanej większości układy fluorkowe, czego przyczyną jest fakt, że anion fluorkowy,  $\text{F}^-$ , jest niezwykle odporny na utlenianie. Ich przedstawienie jest istotne z tego powodu, że do 2010 roku stanowiły one jedyną grupę soli nieorganicznych Ag(II) scharakteryzowanych pod względem struktury krystalicznej. Z tego względu dostarczają one informacji o możliwych koordynacjach Ag(II), jakich można się spodziewać także w solach tlenkowych.



## 5.1. Połączenia fluorkowe

### 5.1.1. Fluorki dwuskładnikowe: $\text{AgF}_2$ , $\text{Ag}_2\text{F}_5$ i $\text{Ag}_3\text{F}_8$

Najważniejszym i obecnie jedynym komercyjnie dostępnym związkiem z tej grupy jest fluorek srebra (II). Jest to brązowe ciało stałe topiące się w  $690^\circ\text{C}$  i ulegające rozkładowi w  $700^\circ\text{C}$ .<sup>3</sup> Można je otrzymać w reakcji srebra z gazowym fluorem. Reakcję tę przeprowadził już Moissant w 1891 roku.<sup>1</sup> Pomimo stabilności w temperaturze pokojowej, związek ten jest bardzo wrażliwy na ślady pary wodnej. Pod jej wpływem redukuje się do Ag(I) z wydzielaniem fluorowodoru i tlenu. Jeszcze w latach 30 XX wieku próbki  $\text{AgF}_2$  ulegały powolnemu rozkładowi ze względu na użycie nieefektywnych metod osuszania atmosfery.<sup>1</sup>

Określenie struktury krystalicznej tego dwufluorku nastroczało wiele problemów, które wynikały z jego dużej reaktywności oraz trudności w otrzymaniu monokryształu. W przypadku badań z 1966<sup>20</sup> zaproponowana wówczas struktura typu  $\text{CuF}_2$  jest mało wiarygodna.\* Ostatecznie struktura dwufluorku została określona na podstawie dyfrakcji na monokryształach z parametrami komórki podanymi w Tabeli 1.<sup>21</sup>

Tabela 1. Parametry struktury krystalicznej  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{F}_5$  i  $\text{Ag}_3\text{F}_8$  w temperaturze 298 K.

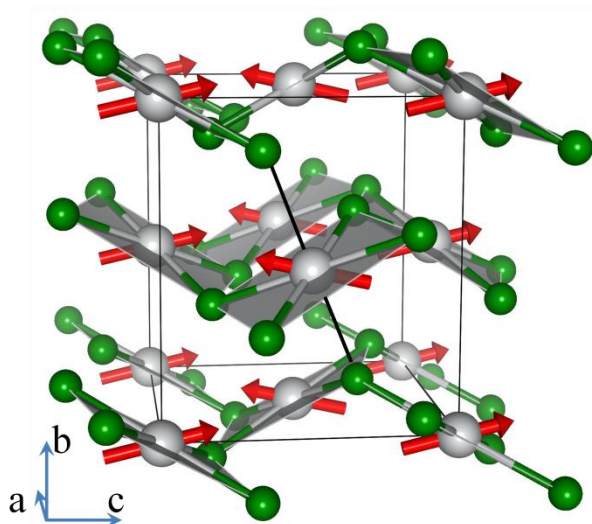
|   | $\text{AgF}_2$                       |       |       | $\text{Ag}_2\text{F}_5$  |       |       | $\text{Ag}_3\text{F}_8$                           |       |       |
|---|--------------------------------------|-------|-------|--|-------|-------|---|-------|-------|
| Grupa przestrzenna                                | $Pbca$ (nr 61)                       |       |       | $P\bar{1}$ (nr 2)  |       |       | $P2_1/n$ (nr 14)                                  |       |       |
| $V$ ( $\text{\AA}^3$ )                            | 165,61                               |       |       | 390,88   |       |       | 301,61  |       |       |
| Z   | 4                                    |       |       | 4  |       |       | 2   |       |       |
| Gęstość*<br>( $\text{g/cm}^3$ )                   | 5,85                                 |       |       | 5,28   |       |       | 5,24  |       |       |
| a ( $\text{\AA}$ )                                | 5,568                                |       |       | 4,999  |       |       | 5,04664   |       |       |
| b ( $\text{\AA}$ )                                | 5,831                                |       |       | 11,087   |       |       | 11,0542   |       |       |
| c ( $\text{\AA}$ )                                | 5,101                                |       |       | 7,357  |       |       | 5,44914   |       |       |
| $\alpha, \beta, \gamma$                           | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |       |       | $\alpha = 90,05^\circ, \beta = 106,54^\circ, \gamma = 90,18^\circ$ |       |       | $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 97,17^\circ$ |       |       |
| $\text{Ag}^{\text{II}}-\text{F}$ ( $\text{\AA}$ ) | 2,068                                | 2,078 | 2,584 | 2,011  | 2,200 | 2,624 | 2,061   | 2,197 | 2,560 |

\* gęstość wyznaczona na podstawie struktury krystalicznej

Kationy srebra w  $\text{AgF}_2$  koordynowane są przez 6 anionów fluorkowych w formie zdeformowanego wydłużonego oktaedru. Fluorki ekwatorialne są oddalone od Ag(II) o 2,068  $\text{\AA}$  i 2,078  $\text{\AA}$ , natomiast apikalne o 2,584  $\text{\AA}$ . Oś wyznaczana przez wiązania apikalne nachylona jest do płaszczyzny wyznaczonej przez aniony ekwatorialne pod kątem  $78^\circ$ . Każdy

\* Zmierzona gęstość rzekomego  $\text{AgF}_2$  była anomalnie wysoka ( $6,1 \text{ g/cm}^3$ ), co można wytłumaczyć zanieczyszczeniem  $\text{AgF}$ . Ponadto gęstość wynikająca ze struktury krystalicznej także była bardzo wysoka i wynosiła  $6,8 \text{ g/cm}^3$ . Warto nadmienić, że dla  $\text{AgF}$  autorzy<sup>20</sup> wyznaczyli zbyt niską gęstość ( $4,8 \text{ g/cm}^3$ , wobec wartości literaturowej:  $5,85 \text{ g/cm}^3$ ).

anion fluorkowy tworzy dwa krótkie oraz jedno długie wiązanie do trzech różnych kationów srebra. W strukturze  $\text{AgF}_2$  można wyodrębnić pofałdowane warstwy  $[\text{AgF}_2]$  równoległe do płaszczyzny (010), które zawierają tylko krótsze wiązania Ag-F i połączone są między sobą dłuższymi wiązaniami (Rysunek 3).

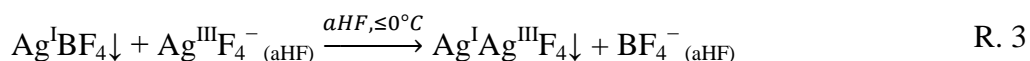


Rysunek 3. Struktura krystaliczna i magnetyczna  $\text{AgF}_2$ . Szare kule: Ag, zielone kule: F, czerwone strzałki oznaczają kierunek spinów na centrach paramagnetycznych. Czarna przerywana linia oznacza wiązanie apikalne między Ag i F.<sup>22</sup>

Struktura magnetyczna  $\text{AgF}_2$  jest złożona. W obrębie warstw  $[\text{AgF}_2]$  każde dwa atomy srebra mające wspólny atom fluoru mają spiny o przeciwnych zwrotach. Dlatego  $\text{AgF}_2$  jest antyferromagnetykiem o stałej Curie-Weissa wynoszącej  $\Theta = -715 \text{ K}$ .<sup>4</sup> W ramach płaszczyzn (002l) spiny na atomach srebra są skierowane zgodnie (Rysunek 3). Oddziaływanie Działoszyńskiego-Moryi powoduje jednak nieznaczne odchylenie wszystkich spinów w kierunku [010], przez co  $\text{AgF}_2$  zyskuje niewielki wypadkowy moment ferromagnetyczny porządkujący się poniżej 163 K.<sup>4</sup>

Duża energia powinowactwa  $\text{Ag}^{2+}$  do elektronów przejawia się m.in. w najniższej spośród dwuwartościowych fluorków metali stabilności termicznej  $\text{AgF}_2$ , ponieważ jego rozkład następuje już w  $700^\circ\text{C}$ <sup>3</sup> (dla porównania  $\text{CuF}_2$  wrze w  $1676^\circ\text{C}$ <sup>3</sup>). Warto tu zaznaczyć, że wyższe fluorki srebra zawierające  $\text{Ag}^{3+}$  ( $\text{AgF}_3$ <sup>23</sup>), czy też  $\text{Ag}^{3+}/\text{Ag}^{5+}$  ( $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0,5}^{\text{III}}\text{Ag}_{0,5}^{\text{V}}\text{F}_6$ <sup>24</sup>), rozkładają się z wydzielaniem fluoru już w temperaturze pokojowej.

Poza antyferromagnetyczną odmianą  $\alpha\text{-AgF}_2$ , znana jest także forma diamagnetyczna tego dwufluorku, jak się przypuszcza, będąca „elektromerem” o wzorze  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4$ ,<sup>25</sup> zwana też  $\beta\text{-AgF}_2$ . Można ją otrzymać poprzez reakcję  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{BF}_4$  z  $\text{KAg}^{\text{III}}\text{F}_4$  w aHF (R. 3)<sup>25</sup>:



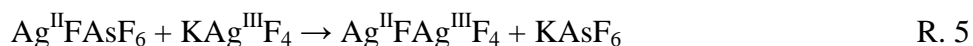
w której wytrąca się jako czerwono-brązowy proszek. Samoistna przemiana fazy  $\beta$  w  $\alpha$  jest egzotermiczna, na co wskazuje eksperyment, gdyż proces ten powodował wrzenie aHF.

Przeprowadzone obliczenia DFT<sup>26</sup> również wskazują na odmianę  $\beta$  jako na formę metastabilną, ponieważ przemianie (R. 4):

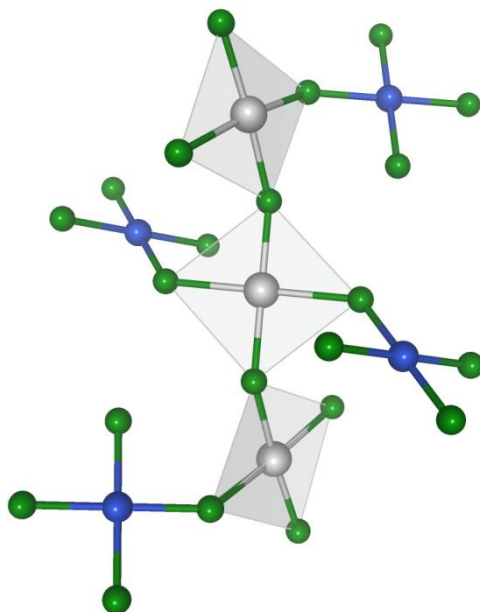


powinno towarzyszyć pochłonięcie 16,4 kJ/mol  $\text{AgF}_2$ . Struktura  $\beta\text{-AgF}_2$  jest nieznana, ponieważ otrzymany produkt nie dawał dobrego wzoru dyfrakcyjnego. Przypuszcza się, że podobnie jak wiele innych soli o wzorze  $\text{M}^{\text{I}}\text{AgF}_4$ ,  $\beta\text{-AgF}_2$  przyjmuje strukturę typu  $\text{KBrF}_4$ .<sup>25</sup>

Drugim spośród dwuskładnikowych fluorków zawierających  $\text{Ag(II)}$  jest  $\text{Ag}_2\text{F}_5$ . Otrzymać go można w reakcji roztworu  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{FAsF}_6$  w aHF z równomolową ilością rozpuszczonego  $\text{KAg}^{\text{III}}\text{F}_4$  jako ciało stałe koloru kasztanowego (R. 5)<sup>23,27</sup>:

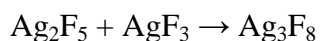


Fluorek ten można uznać za fluorosrebrzan (III):  $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}]^+[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$ , za czym przemawia jego struktura krystaliczna. Połowa atomów srebra, którym można przypisać stopień utlenienia +2, wykazuje koordynację oktaedryczną z odległościami Ag-F podanymi w Tabeli 1. Pozostałe koordynowane są przez cztery atomy fluoru w kształcie kwadratu z odległościami Ag-F około 1,90 Å, co wskazuje na stopień utlenienia srebra +3. W strukturze można wyróżnić nieskończone jednowymiarowe łańcuchy  $[\text{AgF}]_n^{n+}$ , w których zawierają się najkrótsze wiązania Ag(II)-F.  $\text{Ag(III)}$  występuje w płaskich kwadratowych jednostkach  $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$  ulokowanych po bokach łańcuchów  $[\text{AgF}]_n^{n+}$  (Rysunek 4).



Rysunek 4. Struktura  $\text{Ag}_2\text{F}_5$  z wyszczególnionym jednowymiarowym łańcuchem  $[\text{AgF}]_n^{n+}$ . Szare kule:  $\text{Ag}^{2+}$ , niebieskie kule:  $\text{Ag}^{3+}$ , zielone kule F.

$\text{Ag}_2\text{F}_5$  reaguje z  $\text{AgF}_3$  w aHF tworząc  $\text{Ag}_3\text{F}_8$  (R. 6)<sup>23</sup>:



R. 6

Fluorek ten jest także znany jako produkt rozkładu bardzo reaktywnego i nietrwałego termodynamicznie  $\text{AgF}_3$ .<sup>23,\*</sup> Podobnie jak w przypadku  $\text{Ag}_2\text{F}_5$ , również w strukturze tego fluorku znajduje się srebro (III) w płaskich kwadratowych jednostkach  $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$ . Dlatego też  $\text{Ag}_3\text{F}_8$  można zapisać jako  $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4)_2$ . Centra paramagnetyczne są tu izolowane kwadratowymi diamagnetycznymi jednostkami  $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$ , przez co sprzężenie magnetyczne między nimi jest małe o czym świadczy niska wartość (co do modułu) stałej Weissa,  $\Theta = -4,2 \text{ K}$ .<sup>23</sup>  $\text{Ag}(\text{II})$  jest koordynowane podobnie jak w  $\text{AgF}_2$  i  $\text{Ag}_2\text{F}_5$  przez sześć atomów fluoru w odległościach 2,061 Å, 2,197 Å i 2,560 Å, przy czym w tym związku są one wspólne z jednostkami  $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$ .<sup>23</sup>

#### 5.1.1.1. Reaktywność $\text{AgF}_2$ względem wybranych związków organicznych i nieorganicznych

Ze względu na silne zdolności utleniające i fluoryzujące, do pracy z fluorkiem srebra (II) można używać tylko wybranych odczynników o znacznej odporności chemicznej.

W grupie związków organicznych są to przede wszystkim pochodne o wysokim stopniu sfluoryzowania.<sup>28</sup> Należą do nich perfluoryzowane etery, aminy alifatyczne i aromatyczne, fluorki perfluoroalkilosulfoniowe a także  $\text{CCl}_4$ . Stabilność wobec  $\text{AgF}_2$  wykazują także fluorowane węglowodory zawierające atom bromu, np.  $\text{C}_6\text{F}_4\text{Br}_2$ . W przypadku obecności w cząsteczce wiązań C-X, gdzie  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , ich stabilność wobec fluorku srebra (II) ma charakter czysto kinetyczny.<sup>28</sup> Spośród odczynników nieorganicznych, tylko niewielka grupa związków niefluorkowych okazuje się być znacząco odporna na utlenianie przez  $\text{Ag}(\text{II})$ . Są wśród nich siarczany (VI), nadchlorany, azotany (V), nadmanganiany, nadreniany i fluorosiarczany.<sup>29</sup> Zestawienie przebadanych pod tym kątem związków zamieszczone zostało w Tabeli 2. Należy wspomnieć, że lista związków wytypowanych do przebadania w tej pracy została poddana wcześniejszej selekcji opartej na danych termodynamicznych dla hipotetycznych ścieżek reakcji utleniania przez  $\text{AgF}_2$ .<sup>13</sup>

---

\* Niektóre wcześniejsze doniesienia na temat syntezy trójfluorku srebra okazały się błędne, ponieważ otrzymany produkt przypominał właściwościami później scharakteryzowany  $\text{Ag}_3\text{F}_8$ .<sup>23</sup>

Tabela 2. Zestawienie związków organicznych i nieorganicznych z podziałem ze względu na ich reaktywność w stosunku do  $\text{AgF}_2$ .

| Związki nieorganiczne |  |   |
|-----------------------|--|---|
| Niereaktywne          | Sole niereaktywne wobec $\text{AgF}_2$<br>do temperatur $> 200^\circ\text{C}$  | siarczany (VI), nadchlorany, azotany (V),<br>chromiany (VI), nadmanganiany, nadreniany,<br>fluorosiarczany  |
|                       | Tlenki niereaktywne wobec $\text{AgF}_2$<br>do temperatur $> 200^\circ\text{C}$  | $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{WO}_3$ , $\text{CuO}$ , $\text{I}_2\text{O}_5$   |
| Reaktywne             | Związki reaktywne wobec $\text{AgF}_2$ w przedziale<br>temperaturowym $130\text{--}200^\circ\text{C}$  | Chlorki i oksochlorki: $\text{KAuCl}_4$ , $\text{AgCl}$ , $\text{WOCl}_4$ ,<br>$\text{WCl}_6$ , $\text{WO}_2\text{Cl}_2$<br>Tlenki i sole tlenowe: $\text{HgO}$ , $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , $\text{CrO}_3$   |
|                       | Związki reaktywne wobec $\text{AgF}_2$ w temperaturach<br>poniżej $130^\circ\text{C}$  | Chlorki i oksochlorki: $\text{SiCl}_4$ , $\text{MoOCl}_4$ ,<br>$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{AuCl}_3$ ,<br>Tlenki i sole tlenowe: $\text{LiBO}_2$ , $\text{PbO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ ,<br>$\text{As}_2\text{O}_5$ , $\text{KVO}_3$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{HgO}$ , $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , $\text{CrO}_3$ |
|                       | Pozostałe:   | $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ : brak reakcji w temperaturze<br>pokojujowej  |
| Związki organiczne    |  |   |
| Niereaktywne          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Perfluoryzowane węglowodory alifatyczne i aromatyczne</li> <li>• Perfluoryzowane etery</li> <li>• Chloro- i bromopochodne perfluoryzowanych węglowodorów aromatycznych i alifatycznych: <math>\text{C}_6\text{F}_4\text{Br}_2</math>, <math>\text{C}_4\text{F}_8\text{Br}_2</math></li> <li>• Perfluoroaminy alifatyczne: <math>(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}</math></li> <li>• Nitropentafluorobenzen <math>(\text{C}_6\text{F}_5\text{NO}_2)</math></li> <li>• Cząsteczki tetrachlorku węgla (<math>\text{CCl}_4</math>)</li> <li>• 1,3,5-perfluorotriazyna (<math>\text{C}_3\text{F}_3\text{N}_3</math>)</li> <li>• Perfluoropirydyna (<math>\text{C}_5\text{F}_5\text{N}</math>)</li> <li>• Fluorki perfluoroalkilosulfoniowe <math>\text{R}_f\text{-SO}_2\text{-F}</math> (<math>\text{R}_f</math> oznacza perfluoryzowany łańcuch alkilowy)</li> </ul> |   |
|                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Jodopochodne perfluoryzowanych węglowodorów</li> <li>• Perfluorofenol (<math>\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}</math>)</li> <li>• Pochodne izotiocyanianowe: <math>\text{C}_6\text{F}_5\text{NCS}</math></li> <li>• Perfluorofosfiny: <math>(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}^{\text{III}}</math></li> <li>• Perfluoryzowane kwasy organiczne: <math>\text{CF}_3\text{COOH}</math>, <math>\text{HSO}_3\text{CF}_3</math>, <math>(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}</math></li> </ul>  |   |

### 5.1.2. Fluorosrebrzany

$\text{AgF}_2$  może reagować zarówno z bardziej zasadowymi, jak i bardziej kwaśnymi fluorkami tworząc sole trój- lub czteroskładnikowe. Ze względu na dużą odporność fluorków na utlenianie (dla najwyższego stopnia utlenienia atomu centralnego), liczba tych związków jest relatywnie duża i przekracza 100.

Fluorki tego typu ze względu na koordynację  $\text{Ag(II)}$  można podzielić na trzy grupy:

1. Związki, w których  $\text{Ag(II)}$  są izolowane złożonymi anionami fluorkowymi.

2. Związki, w których Ag(II) występuje – podobnie jak w  $\text{Ag}_2\text{F}_5$  – w nieskończonych łańcuchach  $[\text{AgF}]_n^{n+}$ .
3. Związki, w których oktaedry  $[\text{AgF}_6]^{4-}$  tworzą struktury jedno-, dwu- lub trójwymiarowe, przy czym w przypadku dwóch pierwszych sąsiednie łańcuchy lub płaszczyzny nie są oddzielone od siebie anionami złożonymi, a jedynie kationami.

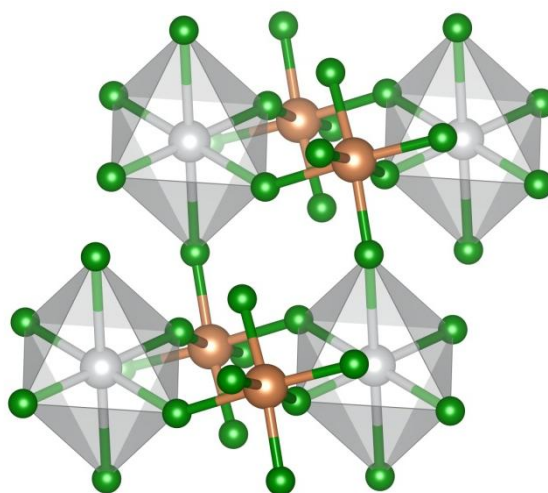
W grupie 1 i 2 znajdują się fluorki nominalnie powstałe z  $\text{AgF}_2$  i związków znacznie od niego kwaśniejszych, przez co jeden lub dwa fluorki zostają oderwane od Ag(II) i przyłączone do nowego centrum kwasowego. Jest to tylko obrazowy opis tych związków, ponieważ szlaki syntetyczne są dużo bardziej złożone i często obejmują fluoryzowanie innych soli (niekiedy mieszanin) nieorganicznych, jak chlorków, tlenków czy siarczanów.<sup>24</sup> Interesujące w tym procesie jest to, że wychodząc z mieszaniny ciał stałych otrzymuje się jeden związek chemiczny, co w początkowych badaniach nad tymi układami nie było oczywiste.<sup>24</sup> Ogólnie związki z grupy 1 można przedstawić w postaci wzorów:

- $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{M}^{\text{III}}\text{F}_4)_2$ , M = Ag, Au;
- $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6)_2$ , M = Bi, Sb, Ru/Bi, Nb, Ta;
- $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6)$ , M = Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Rh, Pd, Pt, Mn, Cr;
- $\text{Ag}_3\text{M}_2\text{F}_{14}$ , M = Zr, Hf;
- $\text{K}_3\text{Ag}_2\text{M}_4\text{F}_{23}$ , M = Zr, Hf.

Z kolei związki z grupy 2 można podzielić na następujące klasy:

- $(\text{Ag}^{\text{II}}\text{F})(\text{M}^{\text{III}}\text{F}_4)$ , M = B, Au;
- $(\text{Ag}^{\text{II}}\text{F})(\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6)$ , M = Ru, Ir, Au, As, Sb, Bi;
- $(\text{Ag}^{\text{II}}\text{F})_2(\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4)(\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6)$ , M = Au, Pt, Ru, As, Sb;
- $\text{Ag}^{\text{II}}\text{M}'_3\text{M}''_3\text{F}_{20}$ , M' = Ca, Cd, Hg; M'' = Zr, Hf;
- $\text{M}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{M}')^{\text{III}}\text{F}_6$ , M = K, Rb, Cs; M' = Sc, Fe, Co, Al, Ga, In, Tl,.

Związki, w których atomy Ag(II) są izolowane fluorkowymi anionami złożonymi niezawierającymi centrów paramagnetycznych wykazują zazwyczaj słabe sprzężenie magnetyczne przejawiające się w małych wartościach stałej Weissa,  $\Theta$ , rzadko wychodzącej poza przedział ( $-5\text{ K}, +5\text{ K}$ ). Przykładem może tu być  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$ , którego struktura krystaliczna przedstawiona jest na Rysunku 5. Oktaedry  $[\text{AgF}_6]^{4-}$  (oznaczone kolorem szarym) są izolowane poprzez oktaedry  $\text{SbF}_6^-$ . Słabe sprzężenie magnetyczne między  $\text{Ag}^{\text{II}}$  przekłada się na stałą Weissa równą  $\Theta = +3\text{ K}$ .<sup>6</sup> Wyjątek w tej grupie stanowi  $\text{AgTiF}_6$ , dla którego  $\Theta = -70\text{ K}$ .<sup>30</sup> W przypadku gdy anion zawiera centrum paramagnetyczne, oddziaływania magnetyczne mogą być znaczne a struktura magnetyczna złożona ( $\Theta[\text{AgMnF}_6] = -66\text{ K}$ <sup>31</sup>).



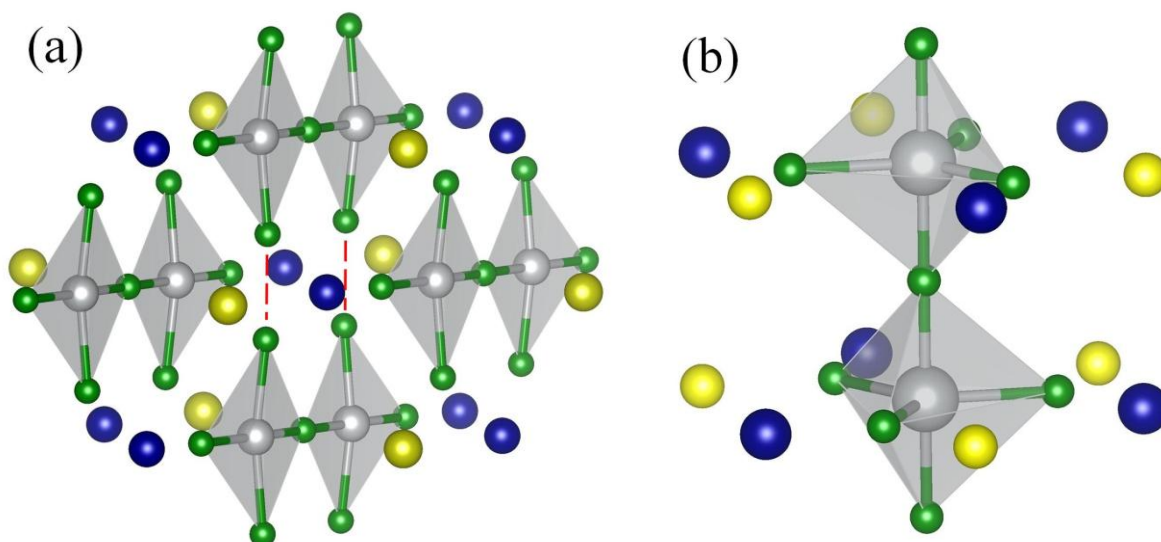
Rysunek 5. Struktura krystaliczna  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$ . Szare kule: Ag, pomarańczowe kule: Sb, zielone kule: F. Kolorem szarym wyszczególniono wydłużone oktaedry  $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}_6]^{4-}$ .

Większość związków z grupy 2 stanowią paramagnetyki, jednak w przypadku niektórych zachowanie magnetyczne okazało się bardzo nietypowe. Dla  $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_6]^-$ ,  $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Au}$ , po przemyciu aHF zaobserwowano nagły spadek podatności magnetycznej poniżej 63 K, który do dzisiaj nie został wyjaśniony.<sup>6</sup> Większość dotąd poznanych soli tego typu wykazuje strukturę, w której istnieją nieskończone łańcuchy  $[\text{AgF}]_n^{n+}$ , natomiast aniony fluorkowe wiążą się z  $\text{Ag}^{2+}$  za pomocą mostka fluorkowego<sup>32</sup>, czego przykładem może być opisany wyżej  $\text{Ag}_2\text{F}_5$  (Rysunek 4, strona 25).

Osobliwym przypadkiem jest struktura „drabiniasta”  $\text{Ag}_2\text{ZnZr}_2\text{F}_{14}$ .<sup>33</sup> Srebro występuje w niej w koordynacji wydłużonego oktaedru z ekwatorialnymi odległościami Ag-F w granicach 2,016–2,160 Å oraz fluorkami apikalnymi oddalonymi o 2,616 Å od atomów srebra. Dimery  $[\text{Ag}_2\text{F}_7]^{3-}$  są powiązane ze sobą anomalnie krótkimi mostkami F-F (2,334 Å)\* tworząc nieskończoną drabinę (Rysunek 6(a)). Z tego względu sprzężenie magnetyczne jest bardziej skomplikowane niż w przypadku izolowanych łańcuchów  $[\text{AgF}]_n^{n+}$ . Centra paramagnetyczne tworzące szczeble drabiny silnie sprzęgają się antyferromagnetycznie. Oddziaływanie pomiędzy sąsiednimi dimerami oraz między drabinami jest znacznie słabsze.<sup>33</sup> Z tego względu tą strukturę magnetyczną można dobrze opisać przy pomocy „izolowanych dimerów antyferromagnetycznych”. Ciekawym przypadkiem są związki o wzorze  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{M}'_3{}^{\text{II}}\text{M}''_3{}^{\text{IV}}\text{F}_{20}$  ( $\text{M}' = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Hg}$ ,  $\text{M}'' = \text{Zr}, \text{Hf}$ ), w których srebro (II) występuje w nietypowym dla siebie otoczeniu w postaci bipiramidy pentagonalnej (Rysunek 6(b)).<sup>34</sup>

\* Suma promieni van der Waalsa dla dwóch atomów fluoru wynosi 2,94 Å.



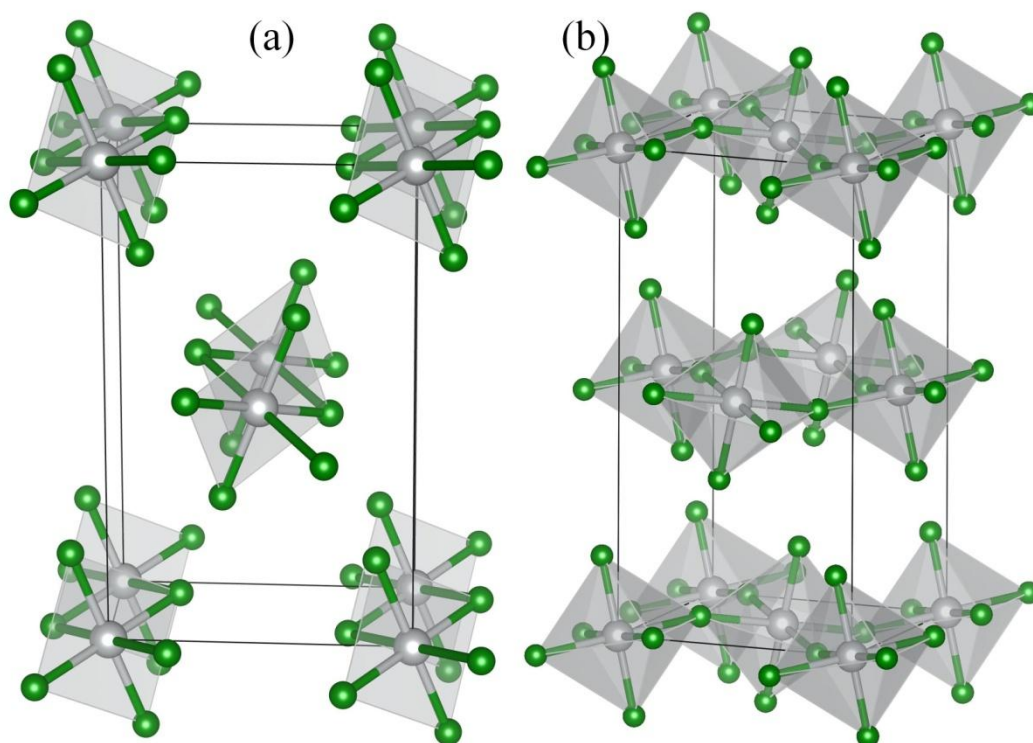


Rysunek 6. (a) Struktura  $\text{Ag}_2^{\text{II}}\text{ZnZr}_2\text{F}_{14}$  z wyszczególnionymi dimerami  $[\text{Ag}_2\text{F}_7]^{3-}$ . Czerwona przerywana linia oznacza mostki F-F łączące dimery w strukturę drabiniastą. Szare kule: Ag, zielone kule: F, granatowe kule: Zr, żółte kule: Zn. Apikalne wiązania Ag-F oraz atomy fluorku nie wchodzące w skład dimerów  $[\text{Ag}_2\text{F}_7]^{3-}$  pominięto dla przejrzystości rysunku. (b) Koordynacja  $\text{Ag}^{2+}$  w formie bipiramidy trygonalnej w strukturze  $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$ . Oznaczenia kolorów: takie jak w  $\text{Ag}_2^{\text{II}}\text{ZnZr}_2\text{F}_{14}$ , z tym, że żółte kule reprezentują Cd. Niektóre atomy F pominięto dla przejrzystości rysunku.

Umiarkowana kwasowość  $\text{AgF}_2$  powoduje, że silniejsze od niego kwasy mogą silniej koordynować aniony fluorkowe i zmniejszać wymiarowość struktur tworzonych przez wiązania  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F-Ag}^{\text{II}}$ . Jednak reakcja  $\text{AgF}_2$  z bardziej zasadowymi fluorkami daje produkty, w których to  $\text{AgF}_2$  jest akceptorem dodatkowych fluorków. Otrzymane wówczas struktury w większości przypadków zachowują warstwowy charakter i wykazują dwuwymiarowość strukturalną. W zależności od stechiometrii fluorków, do grupy tej należą związki o wzorach:

- $[\text{MF}][\text{AgF}_2]$ ,  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;
- $[\text{MF}]_2[\text{AgF}_2]$ ,  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;
- $[\text{MF}][\text{M}'\text{F}][\text{AgF}_2]$ ,  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ,  $\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;
- $[\text{MF}_2]_2[\text{AgF}_2]$ ,  $\text{M} = \text{Ba}$ .





Rysunek 7. (a) Struktura krystaliczna  $\beta\text{-K}_2\text{AgF}_4$ .<sup>35</sup> Wydłużone oktaedry  $[\text{AgF}_6]^{4-}$  są połączone w jednowymiarowe łańcuchy (b) Struktura krystaliczna  $\alpha\text{-K}_2\text{AgF}_4$ .<sup>36</sup> Skrócone oktaedry  $[\text{AgF}_6]^{4-}$  tworzą lekko pofałdowane warstwy. Szare kule: Ag, zielone kule: F. Atomy potasu pominięto dla przejrzystości.

W przypadku budowy warstwowej, pomiędzy płaskimi lub nieznacznie pofałdowanymi warstwami  $\text{AgF}_2$  znajdują się przekładki z kationów metali alkalicznych oraz anionów fluorkowych wchodzących w skład sfery koordynacyjnej  $\text{Ag(II)}$ . Geometria połączeń  $\text{Ag-F-Ag}$  umożliwia zaistnienie silnego sprzężenia magnetycznego, co może skutkować bardzo dużymi, co do modułu, stałymi sprzężenia  $J$  (np.  $J/k_B \approx -1200$  K dla  $\text{KAgF}_3$ <sup>37</sup>).

Niedawne badania wykazały, że oprócz struktur dwuwymiarowych, niektóre z fluorosrebrzanów (II) metali alkalicznych tj.  $\beta\text{-K}_2\text{AgF}_4$ <sup>35</sup> i  $\text{Na}_2\text{AgF}_4$ <sup>38</sup> są jednowymiarowe. W przypadku  $\text{K}_2\text{AgF}_4$  struktura ta jest termodynamicznie uprzywilejowana w stosunku do wcześniej poznanej struktury warstwowej, oznaczanej obecnie jako  $\alpha\text{-K}_2\text{AgF}_4$  (w odróżnieniu od jednowymiarowej  $\beta\text{-K}_2\text{AgF}_4$ ). Obie struktury różnią się koordynacją  $\text{Ag(II)}$ , która w  $\alpha\text{-K}_2\text{AgF}_4$  ma formę skróconego, natomiast w  $\beta\text{-K}_2\text{AgF}_4$  – wydłużonego oktaedru. Różnice strukturalne silnie wpływają na właściwości magnetyczne.  $\alpha\text{-K}_2\text{AgF}_4$  jest ferromagnetykiem poniżej 26 K<sup>35</sup> natomiast  $\beta\text{-K}_2\text{AgF}_4$  wykazuje już tylko słabe sprzężenie magnetyczne objawiające się uporządkowaniem dopiero poniżej 5 K.<sup>35</sup>

## 5.2. Połączenia tlenkowe $\text{Ag(II)}$

Tlen jest pierwiastkiem o drugiej, po fluorze, najwyższej elektroujemności. Dlatego podatność na utlenianie zarówno anionu tlenkowego jak i bardziej złożonych anionów

zawierających tlen jest mniejsza niż fluorków, jednak nadal znaczna w porównaniu do innych anionów. W konsekwencji grupa związków zawierających wiązanie Ag(II)-O jest znacznie mniej liczna niż fluorkowych połączeń srebra dwuwartościowego.

### 5.2.1. Tlenki srebra na wysokich stopniach utlenienia

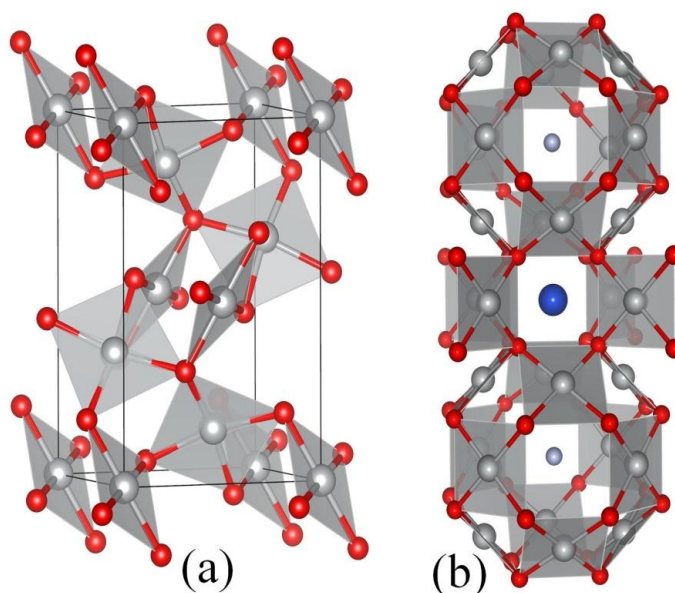
Dwuskładnikowy tlenek zawierający wyłącznie srebro dwuwartościowe nie został do tej pory otrzymany. Niekiedy błędnie przypisuje się obecność Ag(II) w  $\text{AgO}^*$ , który w rzeczywistości jest związkiem o mieszanej wartościowości srebra (I) i (III), w związku z czym jego wzór należałoby zapisywać jako  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ . Warto wspomnieć, że obecnie jest to najczęściej używany związek srebra na wysokim stopniu utlenienia. Wykorzystywany jest powszechnie w bateriach srebrowych, które odznaczają się stabilnym napięciem, dobrą trwałością w trakcie przechowywania oraz dużą pojemnością.<sup>39</sup> Poprzednio  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  był używany w maskach przeciwgazowych jako związek eliminujący tlenek węgla w reakcji (R. 7):<sup>40</sup>



Jedynym tlenkiem formalnie zawierającym Ag(II) jest  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  ( $\text{Ag}_3\text{O}_4$ ).<sup>41</sup> Powstaje on w wyniku anodowego utleniania wodnych roztworów soli srebra (I), jak np.  $\text{AgF}$  czy  $\text{AgClO}_4$ . Alternatywną metodą jego syntezy jest ozonoliza wodnych roztworów  $\text{AgF}$  lub  $\text{AgBF}_4$ .<sup>42</sup> Jest to dość nietrwały związek rozkładający się do  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  już w temperaturze pokojowej i z tego względu obie ww. reakcje muszą być prowadzone w temperaturze nie wyższej niż  $0^\circ\text{C}$ . Charakter metaliczny  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  oraz widmo  $^{109}\text{Ag}$  NMR składające się tylko z jednego sygnału wskazują na delokalizację niesparowanego elektronu, co sugerowałoby zapisywanie wzoru jako  $(\text{Ag}^{2,67+})_3\text{O}_4$ .<sup>42</sup> Struktura krystaliczna (Rysunek 8a)  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  składa się z płaskich kwadratowych jednostek  $[\text{AgO}_4]$  uwspólniających wyłącznie naroża. Odległości Ag-O są dla wszystkich atomów srebra zbliżone i są w przedziale 2,02–2,04 Å dla jednego atomu srebra (z trzech symetrycznie niezależnych znajdujących się w komórce elementarnej) oraz 2,05–2,08 Å dla dwóch pozostałych. Ten fakt jest kolejnym argumentem przemawiającym za uwspólnieniem elektronów między wszystkie atomy srebra, zwłaszcza że dla Ag(II) należałoby się spodziewać większych odległości Ag-O (o około 0,1–0,2 Å<sup>†</sup>) niż dla Ag(III) (co jest niezgodne z obserwacją, że tylko dla *jednego* atomu srebra odległości te są mniejsze i to tylko nieznacznie).

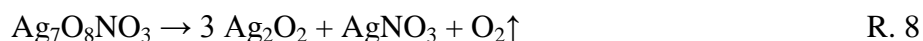
\* Niekiedy w ofercie handlowej pojawia się pod błędną nazwą „silver (II) oxide”.

† Oszacowanie na podstawie różnicy długości wiązań Ag(II)-F i Ag(III)-F we fluorkach.



Rysunek 8. (a) Struktura  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  złożona z płaskich jednostek  $[\text{AgO}_4]$ . (b) Struktura  $2 \text{Ag}_3\text{O}_4 \cdot \text{AgNO}_3$  z wyróżnionymi klatkami w kształcie sześćo-ośmiościanów rombów z zaznaczonym położeniem atomu azotu grupy  $\text{NO}_3^-$  (azotanowe atomy tlenu pominięto). Pomiędzy klatkami znajdują się kationy  $\text{Ag}^+$ . Duże szare kule:  $\text{Ag}^{2+}$ , małe szaro-niebieskie kule: N, czerwone kule: O, dla przejrzystości  $\text{Ag}^+$  wyróżniono kolorem niebieskim.

Tlenek  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  może tworzyć także mieszane sole typu  $2 \text{Ag}_3\text{O}_4 \cdot \text{Ag}^I\text{X}$ , gdzie  $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ,<sup>42,43</sup>  $\text{HSO}_4^-$ ,<sup>42</sup>  $\text{HF}_2^-$ ,<sup>44</sup>  $\text{F}^-$ ,<sup>43</sup>  $\text{BF}_4^-$ ,<sup>43</sup>  $\text{ClO}_4^-$ .<sup>42</sup> Są to również czarne metaliczne ciała stałe odznaczające się lepszą trwałością termiczną niż  $\text{Ag}_3\text{O}_4$ .  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$  rozkłada się w temperaturze ok.  $100^\circ\text{C}$  zgodnie z równaniem (R. 8)<sup>42</sup>:



Podobne sole zawierające aniony nadchloranowe lub wodorosiarczanowe wykazują porównywalną stabilność termiczną. Wszystkie te związki są przypuszczalnie izostrukтурalne i mają strukturę klatratową.<sup>45</sup> W klatkach o kształcie sześćo-ośmiościanów rombów małych, składających się z kwadratów  $[\text{AgO}_4]$  uwspólniających krawędzie znajdują się aniony X, natomiast kationy  $\text{Ag}^+$  znajdują się w przestrzeniach pomiędzy tymi strukturami (Rysunek 8b). Sole te, podobnie jak  $\text{Ag}_3\text{O}_4$ , posiadają zdelokalizowane na  $\text{Ag(II)}$  i  $\text{Ag(III)}$  elektrony za czym przemawia ich diamagnetyczny charakter<sup>45</sup> oraz fakt, że we wszystkich jednostkach  $[\text{AgO}_4]$  odległości Ag-O są takie same ( $2,05 \text{ \AA}$ ). Analogicznie jak w przypadku  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  należałoby zapisać ich wzór jako  $2 (\text{Ag}^{2,67+})_3\text{O}_4 \cdot \text{AgX}$ .

Istotne jest także to, że sole te jako jedyne klatraty srebra (oprócz  $\text{Ag}_2\text{F}^{46}$ ) wykazują niskotemperaturowe nadprzewodnictwo.  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$  nadprzewodzi poniżej  $1,04 \text{ K}$ ,<sup>43</sup> z kolei analogiczne sole zawierające  $\text{F}^-$ ,  $\text{HF}_2^-$  lub  $\text{BF}_4^-$  mają temperatury krytyczne równe odpowiednio  $0,3 \text{ K}$ ,<sup>43</sup>  $1\text{--}1,5 \text{ K}$ <sup>44</sup> i  $0,15 \text{ K}$ .<sup>43</sup>

### 5.2.2. Sole pseudodwuskładnikowe: $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ i $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

Ponieważ, jak zaznaczono powyżej,  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  i pochodzące od tego tlenku sole na skutek delokalizacji elektronów nie zawierają  $\text{Ag}(\text{II})$ , do 2010 roku jedynymi solami pseudodwuskładnikowymi srebra (II) pozostawały fluorosiarczan srebra (II),<sup>11</sup>  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , i trifluorometanosulfonian (triflan\*) srebra (II),<sup>12</sup>  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . Spośród prostych soli nieorganicznych zawierających srebro na mieszanym stopniu utlenienia znany był jedynie  $\text{Ag}^{\text{I}}_2\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ .<sup>11</sup>

Wyżej wymienione sole można otrzymać biorąc jako substraty zarówno  $\text{AgF}_2$ , jak i sole srebra (I) ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) a także metaliczne srebro. W zależności od metody odczynniki te poddawane są działaniu różnych związków (Tabela 3). Reakcje syntezy mogą mieć charakter procesów redoks (przy zastosowaniu  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  lub  $\text{BrSO}_3\text{F}$ ), metatetycznej wymiany ligandów pomiędzy fluorkiem a kwasami fluorosiarkowym lub triflikowym, albo reakcji insercji, co ma miejsce w przypadku działania  $\text{SO}_3$  na  $\text{AgF}_2$ .

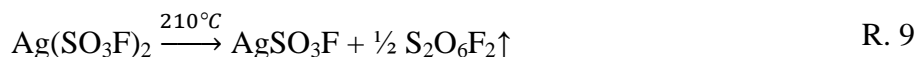
Tabela 3. Zestawienie substratów i produktów syntez  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}_2\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$  i  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

| Substrat I (zawierający Ag)                         | Substrat II                      | Produkty  |
|---|----------------------------------|---|
| Ag  |                                  | $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$                                    |
| $\text{Ag}_2\text{O}$                               |                                  | $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , $\text{O}_2$                     |
| $\text{Ag}_2\text{CO}_3$                            | $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ | $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$     |
| $\text{AgSO}_3\text{F}$                             |                                  | $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$                                    |
| $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$                          |                                  | $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{F}$ |
| $\text{AgF}_2$                                      | $\text{SO}_3$                    | $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$                                    |
| Ag, $\text{Ag}_2\text{O}$ , $\text{AgSO}_3\text{F}$ | $\text{BrSO}_3\text{F}$          | $\text{Ag}^{\text{I}}_2\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$  |
| $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$                  | $\text{HSO}_3\text{CF}_3$        | $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$                                 |
| $\text{AgF}_2$                                      | $\text{HSO}_3\text{CF}_3$        | $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$<br>(zanieczyszczony)            |

Fluorosiarczan srebra (II) jest bardzo wrażliwym na wilgoć brązowym ciałem stałym. Dane magnetyczne w przedziale temperatur 80–300 K wskazują na uporządkowanie ferromagnetyczne ze stałą Weissa  $\Theta = +20$  K. Pomiary w zakresie 4–124 K wykazały uporządkowanie ferromagnetyczne z maksimum efektywnego momentu magnetycznego w temperaturze 8 K.<sup>47</sup> Widmo EPR w zakresie 80–300 K wykazuje jedynie jeden szeroki sygnał z  $g_{295\text{ K}} = 2,220$  oraz  $g_{80\text{ K}} = 2,187$  i efektywnym momentem magnetycznym równym  $1,92\ \mu_{\text{B}}$  w 295 K i  $1,89\ \mu_{\text{B}}$  w 80 K.<sup>11</sup>

\* W niniejszej pracy stosowane będzie tłumaczenie nazwy zwyczajowej anionu trifluorometanosulfonowego w brzmieniu „triflan” (ang. *triflate*). W języku polskim można spotkać w prawdzie nazwę „triflat” oraz „kwas triflatowy”, jednak ze względu na źródła angielskie podające „triflate” oraz „triflic acid” oraz zakończenie nazw soli kwasów tlenowych na –an w języku polskim, autor chciałby zaproponować stosowanie określeń „triflan” i „kwas triflikowy”.

Rozkład termiczny fluorosiarczanu srebra (II) w atmosferze gazu obojętnego ma przebiegać zgodnie z równaniem (R. 9):<sup>11</sup>



Taka ścieżka rozkładu jest nietypowa wśród fluorosiarczanów; obserwowana jest jeszcze tylko w przypadku fluorosiarczanu palladu (II, IV).<sup>48</sup> W wyniku reakcji  $\text{SO}_3$  z fluorem w obecności  $\text{AgF}_2$  można otrzymać, w zależności od temperatury prowadzenia procesu,  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  lub  $\text{FOSO}_2\text{F}$ .<sup>11</sup> Przypuszcza się, że tworzą się one jako produkty rozkładu powstających w stanie pośrednim  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  lub  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}(\text{SO}_3\text{F})$ . W  $130^\circ\text{C}$  otrzymuje się  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  (R. 10), natomiast w  $220^\circ\text{C}$  powstaje  $\text{FOSO}_2\text{F}$  (R. 11):<sup>11</sup>



$\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  jest pierwszym znanym związkiem zawierającym srebro na +1 i +2 stopniu utlenienia a jego wzór chemiczny można zapisać jako  $\text{Ag}^{\text{I}}_2\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ .<sup>11</sup> Nadtlenek fluorosulfurylu ( $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ ) utlenia to czarne i higroskopijne ciało stałe do  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , natomiast jego ogrzanie powyżej  $170^\circ\text{C}$  skutkuje rozkładem do  $\text{AgSO}_3\text{F}$ .<sup>11</sup> Ta sól srebra (I, II) wykazuje własności antyferromagnetyczne ze stałą sprzężenia magnetycznego  $J/k_B = -358 \text{ K}$ .<sup>49</sup>

Triflan srebra (II) można otrzymać z fluorosiarczanu poprzez metatetyczną wymianę anionów z użyciem kwasu triflikowego (R. 12):<sup>12</sup>



W wyniku metatezy otrzymuje się higroskopijne brązowe ciało stałe. Topi się ono z jednoczesnym rozkładem do triflanu srebra (I) w  $140^\circ\text{C}$ . Widmo EPR w zakresie 80–295 K stanowi pojedynczy i szeroki sygnał z czynnikami  $g_{295 \text{ K}} = 2,175$  oraz  $g_{80 \text{ K}} = 2,162$ . Pomiarów podatności magnetycznej wskazują na zaniżony w stosunku do oczekiwanego efektywny moment magnetyczny ( $1,60 \mu_B$ ) w temperaturze pokojowej. Nie udało się ustalić charakteru sprzężenia między centrami paramagnetycznymi w tym związku, jednak zaniżony w stosunku do oczekiwanego moment magnetyczny może wskazywać na własności antyferromagnetyczne.

Dane spektroskopowe oraz brak rozpuszczalności  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  i  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  w kwasach, odpowiednio, fluorosiarkowym i triflikowym, sugerują polimeryczną strukturę z dwukleszczowym charakterem anionów.<sup>11,12</sup> Widma EPR oraz widma elektronowe sugerują koordynację płaską kwadratową kationów srebra, co odpowiada koordynacji indywiduum o konfiguracji  $d^9$ , przy założeniu silnego wydłużenia sfery koordynacyjnej w wyniku efektu Jahn-Tellera.<sup>11,12</sup>

Warto wspomnieć, że fluorosiarczan srebra (II) jest prekursorem pseudo-trójskładnikowych fluorosiarczanów i, podobnie jak  $\text{AgF}_2$ , można go traktować jako prekursor fluorków pseudo-czteroskładnikowych. Analogicznie jak w przypadku syntezy fluorosrebrzanów z mieszaniny stałych soli nieorganicznych i fluoru, tak i w przypadku fluorosiarczanów, przez działanie  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  na mieszaninę srebra oraz fluorosiarczanu potasu, cyny (IV) lub platyny (IV), powstają homogenne produkty, odpowiednio  $\text{K}_2\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_6$  i  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_6$ .<sup>11</sup> Reakcja  $\text{CsAg}^{\text{III}}\text{F}_4$  z  $\text{SO}_3$  daje  $\text{CsAg}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_3$  oraz  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ .<sup>50</sup> Własności magnetyczne tych związków są zróżnicowane. Sól mieszana potasu i srebra wykazuje silne sprzężenie antyferromagnetyczne, natomiast pozostałe sole ternarne są magnetycznie rozcieńczone (np. dla  $\text{CsAg}(\text{SO}_3\text{F})_3$  stała Weissa  $\Theta = +3,7 \text{ K}$ <sup>50</sup>).

### 5.2.3. Roztwory wodne zawierające srebro dwuwartościowe

Pomimo, że liczba wyizolowanych tlenkowych pochodnych srebra (II) jest nieduża, jon  $\text{Ag}^{2+}$  może istnieć przez pewien czas w roztworze wodnym. Badania nad takimi układami trwają od pierwszej połowy XX wieku.<sup>51</sup> Roztwory  $\text{Ag}(\text{II})$  mogą powstawać w wyniku utleniania soli  $\text{Ag}(\text{I})$  przez nadtlenodisiarczany, ozon,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{F}_2$  lub w wyniku reakcji elektrodowej.<sup>52</sup> Badania nad wodnymi roztworami  $\text{HNO}_3$  wykazały, że w bardzo stężonym kwasie (> 90%) nie obserwuje się tworzenia  $\text{Ag}^{2+}$  w wyniku działania  $\text{O}_3$ .<sup>51</sup>

Inną metodą otrzymywania  $\text{Ag}(\text{II})$  w roztworze jest rozpuszczanie w środowisku kwaśnym tlenku srebra  $\text{AgO}$ . Przebadano roztwory takich kwasów jak:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Obecność  $\text{Ag}(\text{II})$  w tych roztworach została potwierdzona przez badania ich podatności magnetycznej oraz sygnału EPR.<sup>53</sup> Wykazały one obecność efektywnego momentu magnetycznego o wartości  $1,98 \mu_B$  na centrum paramagnetyczne, co jest bliskie wartości oczekiwanej dla  $\text{Ag}^{2+}$ .

Srebro (II) w roztworze  $\text{HClO}_4$  prawdopodobnie tworzy kompleksy  $[\text{Ag}(\text{ClO}_4)]^+$  i  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ <sup>54</sup> a w roztworze  $\text{HNO}_3$  występuje jako  $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{NO}_3)]^+$ .<sup>55</sup> Prace nad roztworami  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  były prowadzone w znacznie mniejszym stopniu niż miało to miejsce w przypadku kwasów azotowego (V) i nadchlorowego (VII). W kwasie siarkowym  $\text{Ag}^{2+}$  było wytwarzane zarówno poprzez rozpuszczanie w nim  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , jak i elektrochemiczne utlenianie  $\text{Ag}^+$ .<sup>56</sup> W zależności od stężenia użytego kwasu obserwowano powstawanie różnych kompleksów. Poniżej stężenia  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $10 \text{ mol/dm}^3$  otrzymywano kompleks wykazujący maksima absorpcji pomiędzy 262 nm i 245 nm. Powyżej tego stężenia dominuje forma o maksimum absorpcji pomiędzy 368 nm a 343 nm. Molowy współczynnik absorpcji dla  $\text{Ag}^{2+}$  w  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest około 1000 razy większy niż w  $\text{HClO}_4$  czy  $\text{HNO}_3$ .<sup>57</sup> Dla  $\text{H}_3\text{PO}_4$  otrzymane wyniki nie były powtarzalne.<sup>52</sup>

Prowadzono intensywne badania w celu wyjaśnienia mechanizmu i kinetyki reakcji utleniania wody przez  $\text{Ag}^{2+}$ , jednak ze względu na złożoność tego procesu nie zaproponowano spójnego wyjaśnienia tego zjawiska.<sup>52</sup>

### 5.3. Połączenia Ag(II) z innymi pierwiastkami (S, N)

Połączenia srebra dwuwartościowego z pierwiastkami o niższej elektroujemności niż tlen są nieliczne ze względu na łatwość utleniania ligandów. Jednak w niektórych przypadkach obecność srebra (II) jest faworyzowana w stosunku do srebra (I). Przykładem tego są kompleksy makrocycliczne, w których srebro (II) jest koordynowane przez cztery atomy azotu wchodzące w skład pierścienia aza-koronowego. Ligandy koronowe znane są z bardzo silnego i selektywnego koordynowania kationów metali alkalicznych pasujących rozmiarem do luki wewnątrz pierścienia. Atomy azotu pochodnych 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanu (L) koordynują srebro (II) tak silnie, że powoduje to dysproporcjonację Ag(I) do Ag(II) i metalicznego srebra (R. 13)<sup>58,59</sup>:



Reakcja 13 jest jedynym znanym przypadkiem dysproporcjonacji bardzo stabilnego kationu  $\text{Ag}^+$  o konfiguracji elektronowej  $[\text{Kr}]4\text{d}^{10}$ .\*

Najliczniejszą grupę ligandów azotowych tworzących trwałe kompleksy z Ag(II) stanowią heterocykliczne zasady azotowe, z czego najczęściej w tej grupie spotykane są pirazyna (pyz), pirymidyna, pirydyna czy też bipyrydyna (bipy) oraz ich pochodne. Wykazują one niekiedy znaczącą stabilność termiczną. Dla przykładu,  $[\text{Ag}(2,2'\text{-bipy})_2](\text{SO}_3\text{F})_2$  ulega rozkładowi dopiero w  $218^\circ\text{C}$ .<sup>11</sup> Ag(II) najczęściej koordynowane jest przez cztery atomy azotu w koordynacji płaskiej kwadratowej.<sup>40</sup> W kryształach takich przeciwny dopełniają koordynację zazwyczaj do wydłużonego oktaedru lokując się w pozycjach apikalnych, jak to ma miejsce w przypadku np.  $[\text{Ag}(2,2'\text{-bipy})_2](\text{NO}_3)_2$ .<sup>45</sup> Jednak dla niektórych ligandów, jak na przykład kwasu 2,6-dikarboksypirydynowego, Ag(II) w kompleksie jednowodnym jest koordynowane przez 2 atomy azotu i 4 atomy tlenu ustawione w bardzo odkształcony oktaedr.<sup>60</sup>

W przypadku ligandów trójkleszczowych jak terpirydyna, kation centralny jest koordynowany przez trzy atomy azotu wchodzące w skład jednej cząsteczki oraz jeden przeciwny.<sup>40</sup> Istnieją także kompleksy, w których srebro (II) jest koordynowane przez pięć atomów azotu.<sup>61</sup>

Stabilność Ag(II) kompleksowanego zasadami azotowymi w środowisku wodnym ma odzwierciedlenie w spadku potencjału pary  $\text{Ag}^{2+}_{\text{kompl.}}/\text{Ag}^+$  do  $+1,453 \text{ V}$ .<sup>40</sup> Dzięki temu utlenienie Ag(I) do Ag(II) w obecności bipyridyłu jest możliwe już przy użyciu  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  czy  $\text{BaO}_2$ .

W przypadku związków zawierających ligandy jednokleszczowe lub dwukleszczowe chelatujące tylko jeden kation srebra (II), sprzężenie magnetyczne pomiędzy centrami

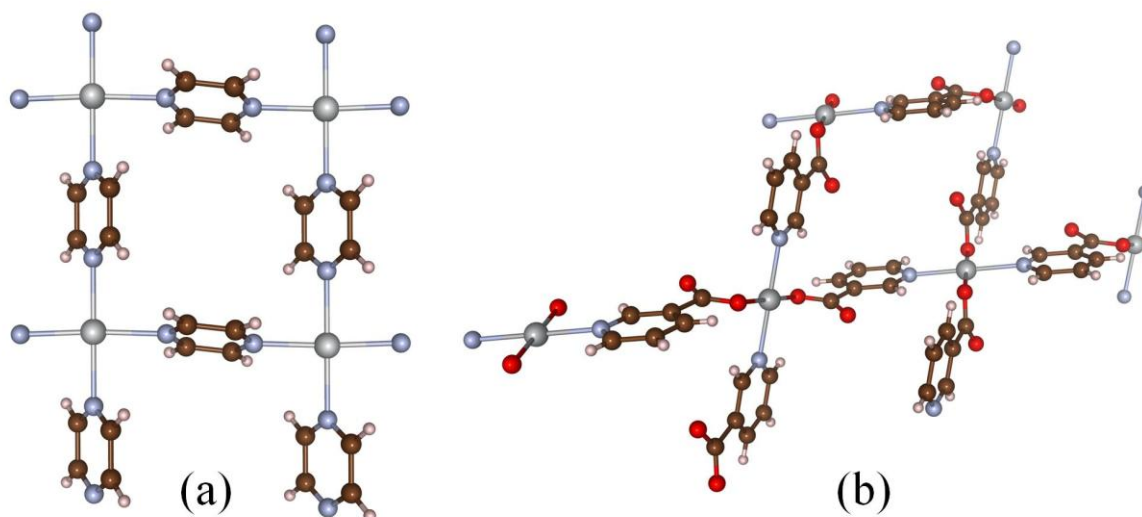
---

\* Potencjał standardowy reakcji dysproporcjonacji  $\text{Ag}^+$  do  $\text{Ag}^0$  i  $\text{Ag}^{2+}$  w środowisku wodnym jest równy  $-1,18 \text{ V}$ .<sup>2</sup>



paramagnetycznymi jest słabe. Wyraża się to w niskich wartościach stałych Weissa,  $\Theta$ , dla tych związków.<sup>62</sup> Jeśli ligand wiąże się z dwoma centrami paramagnetycznymi może, chociaż nie jest to regułą, występować uporządkowanie magnetyczne w relatywnie wysokich temperaturach. Przykładowo w  $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{S}_2\text{O}_8$  występują płaszczyzny składające się z jednostek  $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_4]^{2+}$  (Rysunek 9(a)).<sup>63</sup> Istotne jest, że każda cząsteczka pirazyny poprzez atomy azotu tworzy dwa wiązania do dwóch różnych kationów srebra. Konsekwencją tego jest antyferromagnetyczne oddziaływanie obu centrów paramagnetycznych, przy czym stała sprzężenia  $J/k_B$  wynosi  $-53\text{ K}$ .<sup>63</sup> Należy zaznaczyć, że sprzężenie pomiędzy warstwami jest dużo słabsze i uporządkowanie w 3 wymiarach obserwuje się dopiero poniżej  $7,8\text{ K}$ .<sup>63</sup> W przypadku nikotynianu srebra (II):  $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{nic})_2$ ,<sup>64</sup> płaszczyzny są pofałdowane i składają się z łańcuchów  $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{nic})]$ , w obrębie których nikotyniany są zorientowane równoległe do siebie, jednak prostopadłe do nikotynianów łączących łańcuchy w struktury dwuwymiarowe (Rysunek 9(b)). Każdy atom srebra w tej strukturze tworzy wiązanie z dwoma atomami azotu i dwoma atomami tlenu. Również w tym przypadku obserwowane jest sprzężenie antyferromagnetyczne, gdzie  $J_{2D}/k_B = -30,3\text{ K}$ . Uporządkowanie trójwymiarowe pojawia się poniżej  $11,8\text{ K}$ .<sup>64</sup>

Warto tu zaznaczyć, że sól  $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{S}_2\text{O}_8$  jest wrażliwa na wodę i w jej obecności tworzy hydrat  $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , który nawet w  $-35^\circ\text{C}$  ulega powolnemu rozkładowi do mieszaniny soli  $\text{Ag}(\text{I})$ :  $[(\text{Ag}(\text{I})(\text{pyz}))_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HSO}_4)_2(\text{H}(\text{SO}_4)_2)]$ ,  $(\text{pyzH}^+)(\text{HSO}_4^-)$  w odmianie  $\beta$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz tlenu.<sup>65</sup>

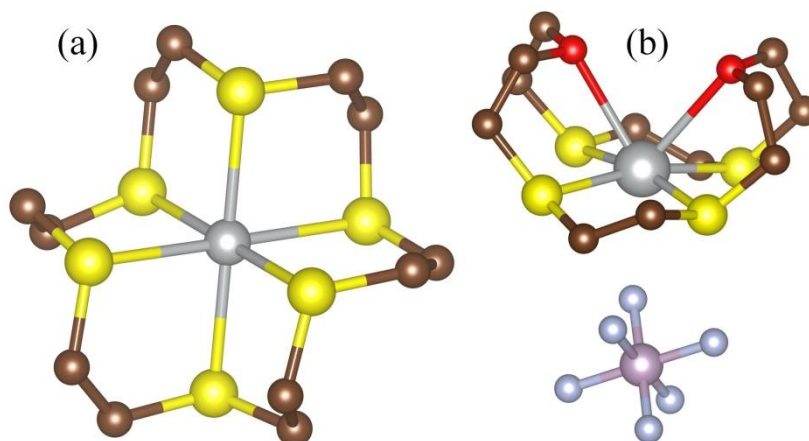


Rysunek 9. (a) Wycinek warstwy  $[\text{Ag}(\text{pyz})_2]$  w  $\text{Ag}(\text{pyz})_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,<sup>63</sup> grupy nadtlenodisiarczanowe pominięto dla przejrzystości; (b) Fragment struktury pikolinianu srebra  $\text{Ag}(\text{pic})_2$ .<sup>64</sup>

Niedawno przeprowadzone badania wskazują, że istnieje możliwość kontrolowania elektrochemicznego otrzymywania kompleksów pochodnych bipirydyny poprzez regulowanie przyłożonego potencjału. Z mieszaniny 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyny (dmbpy) i  $\text{AgNO}_3$  w acetonitrylu po przyłożeniu potencjału  $1,1\text{ V}$  (względem metalicznego  $\text{Ag}$ ) można otrzymać  $\text{Ag}(\text{dmbpy})(\text{NO}_3)_2$  lub  $\text{Ag}(\text{dmbpy})_2(\text{NO}_3)_2$  dla potencjału  $0,55\text{ V}$ .<sup>66</sup>



Oprócz kompleksów zawierających wiązanie  $\text{Ag}^{2+}\text{-N}$ , spotykane są również związki zawierające wiązania  $\text{Ag}^{2+}\text{-S}$ , jednak znanych jest tylko kilka takich przykładów. Jednym z nich jest kompleks z 1,4,7,10,13,16-heksatiacyklooktadekanem ( $[\text{18}]an\text{S}_6$ )<sup>67</sup> oraz jego pochodna, w której zastąpiono atomy siarki w pozycji 1 i 10 atomami tlenu (1,10-dioksa-4,7,13,16-tetratiacyklooktadekan;  $[\text{18}]an\text{S}_4\text{O}_2$ ).<sup>68</sup> Podobnie jak w przypadku makrocykli azotowych, stabilizacja  $\text{Ag(II)}$  jest wystarczająca, żeby znacząco obniżyć potencjał pary  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ . Przejawem tego jest fakt otrzymywania  $(\text{Ag}^{\text{II}}[\text{18}]an\text{S}_6)(\text{ClO}_4)_2$  poprzez utlenianie kompleksu  $\text{Ag(I)}$  70% roztworem wodnym kwasu nadchlorowego. Pierścień tioeterowy jest w tym związku odkształcony w ten sposób, żeby koordynacja  $\text{Ag(II)}$  była oktaedryczna (Rysunek 10a). Zmiana dwóch atomów siarki na atomy tlenu powoduje znaczną zmianę w geometrii makrocyklu oraz w koordynacji  $\text{Ag(II)}$ . W  $(\text{Ag}^{\text{II}}[\text{18}]an\text{S}_4\text{O}_2)(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  atomy siarki tworzą kwadrat z atomem srebra nieznacznie wychylonym z jego środka (Rysunek 10b). Interesujące jest w tym przypadku położenie atomów tlenu, które znajdują się w konfiguracji cis tj. po tej samej stronie kwadratu  $\text{S}_4$ . Od strony przeciwnej do atomów tlenu znajduje się anion  $\text{PF}_6^-$ . Koordynacja ta jest nietypowa dla  $\text{Ag}^{2+}$ , chociaż należy zaznaczyć, że odległości  $\text{Ag-O}$  są znaczne i wynoszą ok. 2,80 Å.



Rysunek 10. (a) Koordynacja  $\text{Ag(II)}$  w  $(\text{Ag}^{\text{II}}[\text{18}]an\text{S}_6)(\text{ClO}_4)_2$ <sup>67</sup> (b) Koordynacja  $\text{Ag(II)}$  w  $(\text{Ag}^{\text{II}}[\text{18}]an\text{S}_4\text{O}_2)(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>68</sup> Dla przejrzystości rysunków nie pokazano częściowego nieporządku atomów węgla.

## Rozdział 6. Superkwasy

---

Ze względu na kluczową rolę superkwasów oraz  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  w części preparatywnej niniejszej pracy, poniżej zostaną pokrótce przedstawione ich własności.

### 6.1. Teorie kwasowości

Pierwsza teoria traktująca o kwasowości została sformułowana przez Lavoisiera, który twierdził, że istotą kwasowości jest obecność tlenu związanego z „kwasofilową zasadą” jak na przykład siarką czy fosforem. Wobec argumentów zarówno negujących charakter kwasowy niektórych tlenków (np.  $\text{CaO}$ ) oraz faktu, że niektóre kwasy nie zawierają tlenu (np.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ) przyjęto że kwas musi zawierać wodór, ale nie każdy związek zawierający ten pierwiastek jest kwasem. Davy – niezwykle trafnie – stwierdził, że kwasowość nie zależy od żadnej pojedynczej substancji, lecz jest szczególną relacją *między* różnymi substancjami.

Arrhenius przyjął, że kwas jest to związek odszczepiający proton, natomiast zasada jest zdolna odszczepić anion hydroksylowy. Teoria ta była ograniczona jednak jedynie do substancji znajdujących się w środowisku wodnym. Problem ten rozwiązali Brønsted i Lowry, którzy zaproponowali, żeby kwasem nazywać donor protonu, natomiast zasadą akceptor protonu (R. 14):



Koncepcja ta rozszerzyła pojęcie kwasowości poza roztwory wodne. Kwas ( $\text{AH}$ ) po odłączeniu protonu staje się sprzężoną zasadą ( $\text{A}^-$ ), natomiast zasada ( $\text{B}$ ) po przyjęciu protonu staje się sprzężonym kwasem ( $\text{BH}^+$ ).

Rozszerzeniem teorii Brønsteda-Lowryego była zaproponowana w tym samym roku teoria Lewisa, która jako kwas traktuje indywiduum, które jest akceptorem pary elektronowej, przy czym jej donora określa się mianem zasady. Podejście to rozszerza zakres stosowalności pojęć „kwas” i „zasada” na związki aprotyczne. Podobna, choć jeszcze bardziej ogólna teoria kwasów i zasad została przedstawiona w 1939 roku przez Usanowicza.<sup>69</sup> Mówi ona, że kwasem jest każdy związek, który jest akceptorem indywiduum ujemnie naładowanego lub jest donorem indywiduum pozytywnie naładowanego. Podejście to pozwala na wspólny opis reakcji kwasowo zasadowych oraz reakcji redoks. Dzięki tym teoriom możliwe było porównanie kwasowości soli. Np. fluorek potasu reakcji z  $\text{SbF}_5$  jest donorem anionu  $\text{F}^-$  (R. 15):



W reakcji anion fluorkowy tworzy nowe wiązanie z antymonem tworząc oktaedryczny anion  $\text{SbF}_6^-$ , dla którego potas pozostaje przeciwnjonem. Fluorki (np.  $\text{AsF}_5$ ), które nie będą reagować z  $\text{SbF}_5$  w analogicznej reakcji, można określić jako znacznie bardziej kwasowe niż KF.

## 6.2. Superkwasy

Nazwa „superkwas” została po raz pierwszy użyta w 1927 roku przez J. B. Conanta<sup>70</sup> do określenia kwasów protycznych silniejszych niż 100% kwas siarkowy (VI).

### 6.2.1. Superkwasy w sensie Brønsteda i ich sole

Superkwasy w sensie Brønsteda są to związki bardzo łatwo odszczepiające proton. Przykładami mogą być tu kwas nadchlorowy ( $\text{HClO}_4$ ), kwas disiarkowy (zwany też pirosiarkowym,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), jednak zdecydowaną większość stanowią tu fluoropochodne znanych kwasów mineralnych. Wynika to z faktu, że fluor lub chlor bardzo silnie odciągają gęstość elektronową z pozostałej części anionu, co skutkuje jej obniżeniem na atomach tlenu, do których jest przyłączony proton. W wyniku tego oddziaływanie H-O jest osłabione a proton staje się bardziej labilny podwyższając siłę kwasu. Najważniejszym i najprostszym superkwasem fluorowym jest bezwodny kwas fluorowodorowy (HF). Obok niego ważne miejsce zajmują również kwas fluorosiarkowy ( $\text{HSO}_3\text{F}$ ), chlorosiarkowy ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ), trifluorometanosulfonowy ( $\text{HSO}_3\text{CF}_3$ ), zwany też triflikowym, oraz inne kwasy perfluoroalkilosulfonowe ( $\text{HSO}_3\text{R}_f$ ,  $\text{R}_f$  oznacza perfluoryzowaną grupę alkilową). Osobną grupę stanowią tu kwasy karboranowe, które najczęściej składają się z rdzenia złożonego z 11 atomów boru i jednego atomu węgla.<sup>71</sup>

#### 6.2.1.1. Skala kwasowości Hammetta

Ponieważ w roztworach wodnych wszystkie superkwasy są całkowicie zdysocjowane, w celu porównania ich mocy Hammett<sup>72</sup> zaproponował zdefiniowanie stałej  $H_0$  wyznaczonej przy pomocy słabo koordynujących zasad. Z definicji:

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (1)$$

B oznacza zasadę protonowaną przez badany kwas. Użycie zasad, których zakres stosowności częściowo się pokrywa, umożliwiło stworzenie jednolitej skali obejmującej szeroki zakres kwasowości. Dzięki wyznaczeniu  $H_0$  w roztworach wodnych przy użyciu zasady o znanym  $K_{BH^+}$  możliwe było potraktowanie stałej kwasowości Hammetta jako ekstrapolacji pH poza zakres stosowności tej skali. Stosunek stężenia formy sprotonowanej i

niesprotonowanej wyznaczany jest przy pomocy metod spektrofotometrycznych, ponieważ B jest dobrane w taki sposób, żeby obie formy, B i  $\text{BH}^+$ , były barwne. Istotne jest, aby stosunek współczynników aktywności B i  $\text{BH}^+$  w badanym roztworze był bliski 1, co jest w przybliżeniu spełniane dzięki użyciu do badań niewielkich stężeń B<sup>73</sup> oraz używaniu wyłącznie pierwszorzędowych amin aromatycznych.<sup>74</sup>

#### 6.2.1.2. Kwas siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i siarczany

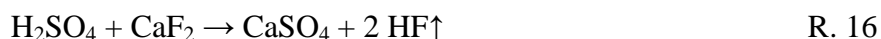
Kwas siarkowy (VI) nie jest superkwasem w sensie ścisłym, jest on kwasem „granicznym”. 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  krzepnie w temperaturze  $+10,37^\circ\text{C}$ <sup>75</sup> natomiast jego azeotrop (ok. 98% wodny roztwór) wrze ok.  $337^\circ\text{C}$ . Stała Hammetta  $H_0$  czystego kwasu siarkowego jest równa  $-12$ . Jest to jeden z najważniejszych odczynników w przemyśle, o czym świadczy roczna produkcja na skalę ponad 140 milionów ton.<sup>76</sup> Stężony kwas siarkowy powstaje w wyniku reakcji wody z  $\text{SO}_3$ , chociaż ze względu na bardzo dużą ilość ciepła wydzielanego w tej reakcji, często stosuje się uprzednie rozpuszczanie  $\text{SO}_3$  w stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i następnie rozcieńczanie tak powstałego oleum.

Siarczany stanowią jedne z najczęściej używanych soli w przemyśle. Ich największym, przemysłowym źródłem są minerały (gips, baryt, kainit, anhydryt). W przypadku syntezy chemicznej mogą być otrzymywane poprzez działanie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na sól słabszego kwasu, tlenek, metal albo reakcję  $\text{SO}_3$  z odpowiednim tlenkiem. Możliwa jest także reakcja hydrolizy fluorosiarczanów, jednak ze względu na ich ograniczoną dostępność metoda ta nie jest stosowana w praktyce.

#### 6.2.1.3. Fluorowodór (HF) i fluorki

Bezwodny fluorowodór (aHF) jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia  $20^\circ\text{C}$  i krzepnięcia  $-89,4^\circ\text{C}$ .<sup>77</sup> Posiada bardzo ostry i drażniący zapach. W rozcieńczonych roztworach wodnych jest słabym kwasem, co wynika z mocnego oddziaływania jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{F}^-$  ograniczającego ich separację i zmniejszającego aktywność protonu. Wraz ze wzrostem jego stężenia w roztworach wodnych tworzą się jony  $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$ , które oddziałują słabiej z  $\text{H}_3\text{O}^+$  powodując wzrost kwasowości roztworu. W stanie czystym HF jest superkwasem, dla którego stała Hammetta  $H_0$  wynosi  $-15,1$ .<sup>77,\*</sup>

HF otrzymuje się w reakcji stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z  $\text{CaF}_2$  (R. 16) podgrzanych do około  $265^\circ\text{C}$ :



---

\* Istnieją także doniesienia o wartości rzędu  $-10$ , wynika ona z prowadzenia pomiarów dla zanieczyszczonego kwasu.<sup>77</sup>

Ważną cechą kwasu fluorowodorowego jest jego zdolność do reakcji z krzemionką (R. 17), dzięki czemu służy on do przemysłowego trawienia szkła.



Ponieważ w reakcji tej wydziela się woda, przechowywanie substancji reagujących z  $\text{H}_2\text{O}$  z wydzieleniem  $\text{HF}$  w naczyniach z krzemionki jest dozwolone wyłącznie przy zachowaniu absolutnie bezwodnych warunków w ich wnętrzu.

$\text{HF}$  zarówno w postaci bezwodnej jak i w roztworach wodnych stanowi duże zagrożenie dla zdrowia i życia. W przeciwieństwie do innych mocnych kwasów, jak np.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kontakt ze skórą nie powoduje natychmiastowego uczucia pieczenia, co opóźnia podjęcie działań ograniczających jego toksyczne działanie. Jony fluorkowe penetrując tkanki uszkadzają układ nerwowy. Ponadto wiążą się z wapniem i magnezem, czego następstwem jest wytrącenie się we krwi fluorytu, co z kolei powoduje zatykanie naczyń włosowatych. Rany po oparzeniu fluorkami pojawiają się z kilkugodzinnym opóźnieniem i goją się bardzo długo.

Ze względu na słabą rozpuszczalność  $\text{CaF}_2$ , fluorowódor w środowisku naturalnym jest bardzo szybko wiązany przez jony wapnia. Ma to ogromne znaczenie nie tylko ze względu na emisję przemysłową, ale również dlatego, że źródłem dużych ilości  $\text{HF}$  są erupcje wulkaniczne.

Ze względu na wysoką odporność na utlenienie, bezwodny fluorowódor ( $\text{aHF}$ ) jest używany jako rozpuszczalnik w chemii wysokich stopni utlenienia, np. do pracy ze związkami  $\text{Ni(IV)}$ ,  $\text{Pt(VI)}$ ,  $\text{Ag(II)}$ ,  $\text{Ag(III)}$  itp.<sup>17</sup>

Wśród zastosowań  $\text{aHF}$  jest izomeryzacja węglowodorów w łagodnych warunkach (0–30°C), usuwanie tlenków ze stali nierdzewnej oraz wykorzystanie w oczyszczaniu wafli krzemowych z tlenków. Nie jest znany żaden jego zamiennik.

Ze względu na odporność na utlenianie, aniony  $\text{F}^-$  jako jedyne tworzą związki z najwyższymi znanymi stopniami utlenienia większości pierwiastków.<sup>\*,78</sup> Przykładami mogą tu być  $\text{HgF}_4$ <sup>79</sup>,  $\text{AuF}_5$ <sup>80</sup>,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{PtF}_6$ .<sup>81</sup>

W większości przypadków fluorki są bardzo trwale termicznie. Wyjątki stanowią tu m.in.  $\text{AgF}_3$ ,  $\text{NiF}_4$ ,  $\text{KrF}_2$ <sup>82</sup> czy  $\text{HgF}_4$ .<sup>79</sup> Ze względu na dużą odporność chemiczną, niektóre fluorki są wykorzystywane jako warstwy ochronne. Przykładem może tu być metalowa aparatura do operowania fluorem, której elementy mające kontakt z tym gazem wykonywane są m.in. z niklu, monelu (stopu  $\text{Ni}$  i  $\text{Cu}$ ), miedzi lub stali kwasoodpornej. Spasywowanie ich powierzchni fluorkami zapobiega dalszej korozji aparatury.

Synteza fluorków może odbywać się na wiele sposobów,<sup>83</sup> m.in. poprzez reakcję tlenków, wodorotlenków czy też węglanów z  $\text{HF}$  w roztworze wodnym. Dla związków

---

\* Chociaż w przypadku np. manganu najwyższym stopniem utlenienia jest +7 w  $\text{MnO}_4^-$ , podczas gdy najwyższy i bardzo nietrwały termodynamicznie fluorek manganu to  $\text{MnF}_4$ .<sup>78</sup>

wrażliwych na wilgoć ( $\text{TiF}_4$ ,  $\text{VF}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ ), można zastosować metodę reakcji odpowiednich chlorków z aHF. Metodą dającą bardzo duże możliwości syntetyczne, zwłaszcza w przypadku wysokich stopni utlenienia, jest bezpośrednie działanie fluorem na odpowiednie pierwiastki lub sole. Otrzymać w ten sposób można fluorki dwuskładnikowe ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ) a także złożone (np. fluorosrebrany (II) i (III), patrz Rozdział 5.1.2).

#### 6.2.1.4. Kwas fluorosiarkowy ( $\text{HSO}_3\text{F}$ ) i fluorosiarczany

Kwas fluorosiarkowy był otrzymany po raz pierwszy w 1889 roku przez Thorpe i Kirmana w reakcji (R. 18):<sup>84</sup>



Jest to bezbarwna ciecz o małej lepkości, wrząca w temperaturze  $162,7^\circ\text{C}$  i krzepnąca w  $-88,98^\circ\text{C}$ .<sup>85</sup> Jest to jeden z najmocniejszych kwasów nieorganicznych zawierających tlen. Stała Hammetta  $H_0$  wynosi  $-15,1$ ,<sup>86</sup> co jest wartością zbliżoną do aHF. Zbliżone wartości  $H_0$  i temperatury krzepnięcia ww. kwasów są przejawem sygnalizowanego w literaturze podobieństwa właściwości anionów  $\text{SO}_3\text{F}^-$  i  $\text{F}^-$ .<sup>87</sup> Anion fluorosiarczanowy posiada dużą, choć oczywiście w stosunku do fluorku mniejszą, odporność na utlenianie. Dowodu na to dostarcza m.in. nietrwałość termiczna soli fluorosiarczanowych  $\text{Xe(II)}$ <sup>88,89</sup> czy  $\text{Xe(VI)}$ <sup>90</sup>, podczas gdy  $\text{XeF}_2$  i  $\text{XeF}_6$  są trwałe powyżej  $100^\circ\text{C}$ .

Ponieważ  $\text{HSO}_3\text{F}$  ulega autodysocjacji:



nie należy go przechowywać w szklanych pojemnikach ze względu na narastające w czasie zanieczyszczenie  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  oraz  $\text{SiF}_4$ . Z racji równowagi wyrażonej w R. 19 posiada on własności fluoryzujące oraz sulfonujące.

Kwas ten w środowisku wodnym jest nietrwały i ulega hydrolizie zgodnie z równaniem (R. 20):



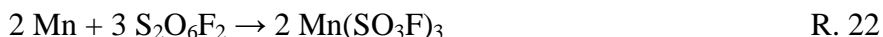
Ze względu na zdolność do fluoryzacji, jego użycie jako katalizatora jest niekiedy niemożliwe.

Synteza fluorosiarczanów może przebiegać na kilka sposobów, przy czym niektóre z nich są analogiczne do tych stosowanych dla fluorków. Pierwszą jest solwoliza soli słabszych kwasów (np. siarczanów, chlorków) (R. 21):



W niektórych przypadkach substytucja ligandów może okazać się niekompletna. Ma to miejsce np. w przypadku  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ . Niekiedy stosowanie siarczanów zapewnia szybszą i bardziej wydajną wymianę anionów,<sup>91</sup> jednak wówczas może pojawić się problem pozbycia się powstałego w reakcji nietlenego kwasu siarkowego\*.

Kolejne podejście to oksydacyjna wymiana ligandów przy pomocy użycia halogenku fluorosulfurylu ( $\text{XSO}_3\text{F}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) lub nadtlenu fluorosulfurylu ( $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ ) (patrz synteza fluorosiarczanów srebra: Rozdział 5.2.2). Stosując tą metodę można otrzymać mp. fluorosiarczan manganu (III):<sup>92</sup>

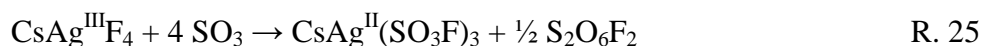


W celu przyspieszenia reakcji można także stosować roztwór  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  z  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Dzięki temu reakcja  $\text{Ag}$  z  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  przebiega w temperaturze pokojowej i trwa 30 minut, podczas gdy zastosowanie czystego  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  wymaga prowadzenia reakcji przez 7 dni w  $70^\circ\text{C}$ .<sup>11</sup>

Niekiedy wygodną metodą jest również insercja  $\text{SO}_3$  we fluorek zgodnie z równaniem reakcji (R. 23):



W niektórych przypadkach reakcja ta nie zachodzi (np. gdy energia sieci wyjściowego fluorku jest znaczna, np. dla  $\text{CuF}_2$ <sup>93</sup>). W trakcie reakcji z użyciem wyższych fluorków może dojść do redukcji kationu centralnego, jak to ma miejsce w przypadku  $\text{CrF}_5$ <sup>94</sup> (R. 24) czy  $\text{CsAg}^{\text{III}}\text{F}_4$ <sup>50</sup> (R. 25):



W reakcji fluorków z  $\text{SO}_3$  mogą również powstać wyższe pochodne fluorosiarczanowe. Np. w reakcji  $\text{KF}$  z dwukrotnym nadmiarem  $\text{SO}_3$  powstaje fluorodisarczan potasu ( $\text{KS}_2\text{O}_6\text{F}$ ) (R. 26):<sup>95</sup>



Bezpośrednia reakcja  $\text{HSO}_3\text{F}$  z metalem przejściowym może być stosowana jedynie do otrzymania soli miedzi i bizmutu. Reakcja wrzącego  $\text{HSO}_3\text{F}$  z  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Lu}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$  i  $\text{Pt}$  nie przebiega. W wyniku reakcji z  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{U}$  i  $\text{Pb}$  powstaje zielony roztwór, natomiast przy użyciu  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$  i  $\text{Sn}$  poza zielonym roztworem pojawia się także biały osad. Kolor zielony pochodzi od siarki powstającej w wyniku redukcji kwasu fluorosiarkowego.<sup>96</sup>

---

\* Jest to możliwe np. poprzez odmywanie kwasem trifluorooctowym, jednak np. sole  $\text{Ag}^{2+}$  powodują utlenienie  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

W środowisku aHF niektóre siarczany ulegają solwolizie do fluorosiarczanów według reakcji (R. 27):



W ten sposób można otrzymać CsSO<sub>3</sub>F wychodząc z Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HF.<sup>97</sup>

#### **6.2.1.5. Kwas trifluorometanosulfonowy (triflikowy, HSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) i triflany**

Spośród opisanych tu superkwasów tlenowych, kwas triflikowy (HOTf) i jego pochodne zostały poznane najpóźniej. Pierwsza synteza jest datowana na rok 1954 i był to proces wieloetapowy.<sup>98</sup> Do chwili obecnej znanych jest wiele innych szlaków syntetycznych prowadzących do otrzymania kwasu triflikowego, między innymi synteza z CHF<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, poprzez elektrochemiczną fluoryzację CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl czy też utlenianie CF<sub>3</sub>SSCF<sub>3</sub>.<sup>99</sup>

Podobnie jak kwas fluorosiarkowy, wrze on w 162°C, chociaż temperatura krzepnięcia jest wyższa i wynosi -40°C.<sup>100</sup> Pomiary kwasowości stawiają ten kwas w jednym szeregu z kwasem fluorosiarkowym, ponieważ H<sub>0</sub>(HOTf) = -14,1.<sup>101</sup> Jednak w przeciwieństwie do HSO<sub>3</sub>F, kwas triflikowy nie hydrolizuje w środowisku wodnym i nie ma własności fluoryzujących, co umożliwia użycie jego i jego soli jako efektywnych katalizatorów w reakcjach chemicznych.

Synteza triflanów zwykle polega na reakcji odpowiedniej soli słabszego kwasu z kwasem triflikowym.<sup>102</sup> Ze względu na bardzo dużą kwasowość HOTf, wypiera on nie tylko chlorki czy siarczany, ale jest w stanie reagować również z fluorosiarczanami.<sup>102</sup> Z punktu widzenia syntezy istotne jest, że mieszanina HOTf i HSO<sub>3</sub>F już w temperaturze pokojowej ulega powolnemu rozkładowi do mieszaniny zawierającej COF<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>F i CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.<sup>102</sup>

#### **6.2.1.6. Kwas nadchlorowy (HClO<sub>4</sub>) i nadchlorany**

Kwas nadchlorowy jest to lepka, bezbarwna ciecz o temperaturze krzepnięcia -112°C.<sup>101</sup> W stanie bezwodnym jest wysoce wybuchowy i operowanie nim wymaga nadzwyczajnych środków ostrożności. Jednak już w stężeniu 72%, które odpowiada składowi HClO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, jest dość stabilny i dzięki temu dostępny komercyjnie. W tej formie jego temperatura wrzenia wynosi 203°C.<sup>101</sup>

Otrzymywanie bezwodnego kwasu prowadzi się zwykle poprzez odwadnianie przy pomocy P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bezwodnego Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> czy SO<sub>3</sub> lub poprzez reakcję KClO<sub>4</sub> z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Powstający w tych procesach kwas jest oczyszczany przez destylację.

Kwas nadchlorowy wykazuje bardzo wysoką stałą dysocjacji (10<sup>14</sup>). Ze względu na wybuchowość i skrajną reaktywność bezwodnego HClO<sub>4</sub> względem związków organicznych, stała Hammetta została oszacowana przez ekstrapolację jako równa -13.<sup>101</sup>



Bezwodne sole  $\text{HClO}_4$  są używane jako silne utleniacze a także jako materiały wybuchowe lub paliwo raketowe, czego najlepszym przykładem jest nadchloran amonu. Z powodu wybuchowości praca z niektórymi bezwodnymi solami nadchloranowymi jest niezwykle niebezpieczna.

### **Inne mocne kwasy w sensie Brønsteda**

Poniżej zostaną opisane dwa silne kwasy, jednak słabsze niż 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Konieczność przedstawienia informacji na ich temat wynika z ich zastosowania w badaniach przeprowadzonych do uzyskania wyników prezentowanych w tej pracy.

#### **6.2.1.7. Kwas azotowy (V) ( $\text{HNO}_3$ )**

Bezwodny kwas azotowy (V) jest niekiedy nazywany białym dymiącym kwasem azotowym. Może on zawierać do 0,5% tlenków azotu. Jest wówczas bezbarwny, chociaż po wystawieniu na światło powoli żółknie. Jest to bardzo silnie korozyjna ciecz o temperaturze krzepnięcia  $-41,6^\circ\text{C}$  i wrząca w  $82,6^\circ\text{C}$ .<sup>103</sup> Otrzymać ją można poprzez destylację mieszaniny stężonych  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ze względu na silne właściwości utleniające i powstające w reakcji redoks produkty gazowe, czysty  $\text{HNO}_3$  był niekiedy wykorzystywany jako składnik paliwa raketowego. W celu jego stabilizacji dodaje się niekiedy do 0,6% kwasu fluorowodorowego mającego być inhibitorem korozji poprzez wytworzenie pasywnej warstwy fluorków na ściankach metalowych pojemników.

Azotany mogą być otrzymane poprzez wypieranie słabszego kwasu, np.  $\text{HCl}$ . Jednak otrzymanie niektórych soli w postaci bezwodnej nastręcza dużych trudności, czego przykładem może być  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .<sup>75</sup> Tą sól otrzymano dopiero poprzez rozpuszczanie miedzi w roztworze  $\text{N}_2\text{O}_4$  w octanie etylu otrzymując kompleks  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  i następnie rozkładając go termicznie w  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  do  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

#### **6.2.1.8. Kwas difluorofosforowy ( $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ) i difluorofosforany**

Kwas difluorofosforowy,  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ , pomimo posiadania aż dwóch atomów fluoru związanych z fosforem nie jest silniejszy niż 100% kwas siarkowy.<sup>104</sup> Jednak anion difluorofosforanowy przejawia znaczną odporność na utlenianie, o czym świadczy możliwość przygotowania  $\text{Xe}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$  oraz  $\text{XeF}(\text{PO}_2\text{F}_2)$ .<sup>105</sup>

Bezwodny  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  jest bezbarwną i ruchliwą cieczą o temperaturze krzepnięcia pomiędzy  $-90^\circ\text{C}$  a  $-97,5^\circ\text{C}$ .<sup>106,107</sup> Ze względu na rozkład powyżej  $100^\circ\text{C}$  (w temperaturze tej ciśnienie par kwasu jest równe ok. 67 kPa) jego temperatury wrzenia nie wyznaczono. Prężność par w temperaturze  $17^\circ\text{C}$  wynosi 2,7 kPa, co umożliwia manipulowanie nim w linii próżniowej.

W przeciwieństwie do kwasu monofluorofosforowego i jego soli,  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  i difluorofosforany nie są często spotykane w chemii. Przyczyną tego może być bardzo duża wrażliwość tych związków na wodę, w reakcji z którą ulegają hydrolizie do monofluorofosforanów ( $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ ) i fluorowodoru.

Handlowy  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  jest sprzedawany jako kwas półwodny, powstający w reakcji (R. 28):



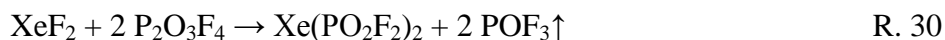
Obecnie znanych jest kilka metod otrzymywania bezwodnego kwasu difluorofosforowego. Jedną z nich wykorzystuje reakcję pomiędzy bezwodnym  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  i fluorkiem fosforylu ( $\text{POF}_3$ )<sup>106</sup> (R. 29):



Dość wygodną alternatywną metodą jest osuszenie półwodnego kwasu przy pomocy nadmiaru  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  a następnie oddestylowanie czystego kwasu.<sup>107</sup>

W porównaniu do fluorosiarczanów czy triflanów, difluorofosforany są słabo poznaną grupą związków. Struktury nieorganicznych soli zawierających anion  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  zdeponowane w bazie ICSD na dzień 10.10.2012 ograniczają się jedynie do  $\text{MPO}_2\text{F}_2$  ( $\text{M} = \text{NH}_4$ ,<sup>108</sup>  $\text{K}$ ,<sup>109</sup>  $\text{Rb}$ ,<sup>110</sup>  $\text{Cs}$ <sup>110</sup>),  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ <sup>111</sup> oraz  $\text{SbF}_4(\text{PO}_2\text{F}_2)$ .<sup>112</sup>

Synteza soli kwasu  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  często opiera się na reakcji chlorku z kwasem, jednak metoda ta nie działa w przypadku soli niektórych metali ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ).<sup>113</sup> W przypadku  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ <sup>111</sup> zastosowano bezpośrednią reakcję kwasu z metaliczną miedzią, jednak jest to metoda bardzo powolna i dająca zanieczyszczony produkt. Użycie fluorków jako prekursora jest nieodpowiednie ze względu na fluoryzację kwasu. W takich przypadkach dobry skutek odnosi reakcja fluorku z  $\mu$ -okso-bis(dwufuorkiem fosforylu) ( $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ ) stanowiącym bezwodnik kwasu difluorofosforowego. Przykładem takiego podejścia jest synteza  $\text{Xe}(\text{PO}_2\text{F}_2)$ <sup>105</sup> (R. 30):



Wymagającą technicznie metodą jest reakcja fluoryzacji dichlorofosforanów przy pomocy gazowego fluorku.<sup>114</sup> Dichlorofosforany większości metali nie są jednak łatwo dostępnymi prekursorami.

W Tabeli 4 poniżej zestawiono wybrane własności opisanych powyżej kwasów Brønsteda.

Tabela 4. Zestawienie temperatur topnienia i wrzenia oraz wartości  $-H_0$  dla opisanych powyżej kwasów Brønsteda.

| Kwas                             | Temperatura topnienia | Temperatura wrzenia | $-H_0$ |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------|--------|
| HNO <sub>3</sub>                 | -41,6°C               | 82,6°C              | < 12   |
| HPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>  | -97,5 – -90°C         | 100°C (~67 kPa)     | < 12   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 10,97°C               | ~337°C (98%)        | 12     |
| HClO <sub>4</sub>                | -112°C                | 203°C (72%)         | 13     |
| HSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> | -40°C                 | 162°C               | 14,1   |
| HSO <sub>3</sub> F               | -88,98°C              | 162,7°C             | 15,1   |
| aHF                              | -89,4°C               | 20°C                | 15,1   |

### 6.2.2. Superkwasy w sensie Lewisa

Superkwasy w sensie Lewisa obejmują grupę związków, które są silniejszymi akceptorami wolnych par elektronowych niż chlorek glinu (AlCl<sub>3</sub>),<sup>101</sup> chociaż pojawiają się sugestie, by jako związek graniczny uznać SbF<sub>5</sub>.<sup>115</sup> W przeciwieństwie do kwasów Brønsteda istnieje problem z określeniem ich mocy. Wynika to z faktu, że o ile w kwasach protonowych indywiduum, które wchodzi w reakcję ze wskaźnikiem, jest zawsze proton, o tyle w przypadku kwasów Lewisa centrum kwasowości najczęściej jest atom centralny cząsteczki. Aby określić siłę kwasu należy wyznaczyć siłę z jaką wiąże się on z zasadami, przy czym w zależności od indywiduum użytego w jej roli, wyniki mogą się różnić. Dopiero w 2000 roku wprowadzono skalę  $pF^-$ ,<sup>116</sup> opartą o energię powinowactwa danego indywiduum do F<sup>-</sup>,  $[A(F^-)]$  w kcal/mol, przy czym:

$$pF^- = \frac{A(F^-)}{10} \quad (2)$$

Otrzymane wartości wskazują, że wśród prostych fluorków najsilniejszym kwasem Lewisa jest SbF<sub>5</sub> przed AlF<sub>3</sub>, GaF<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub> i BF<sub>3</sub>. Poza fluorkami nieorganicznymi istnieją również inne związki o większym powinowactwie do anionu F<sup>-</sup>. Przykładami są Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> oraz AlBr<sub>3</sub>.<sup>117</sup> Wobec braku danych eksperymentalnych, skala  $pF^-$  oparta jest na wysokiej jakości obliczeniach kwantowomechanicznych dla cząsteczek w fazie gazowej.<sup>116</sup>

Użycie metod eksperymentalnych opartych o np. badanie kinetyki reakcji, pomiary przewodnictwa czy też rozpuszczalności, spektroskopię NMR, IR czy ekstrakcję węglowodorów aromatycznych nie daje zgodnych wyników porównania mocy różnych kwasów Lewisa.<sup>101</sup> W zależności od zastosowanej techniki uszeregowanie poszczególnych związków może być diametralnie różne. Na podstawie badań rozpuszczalności soli, kwasowość Lewisa maleje w szeregu SbF<sub>5</sub> > BF<sub>3</sub> > TaF<sub>5</sub>, natomiast na podstawie ekstrakcji węglowodorów aromatycznych najmocniejszym kwasem Lewisa okazuje się być BF<sub>3</sub> przed TaF<sub>5</sub> i SbF<sub>5</sub>.<sup>101</sup>

### 6.2.2.1. Trójtlenek siarki ( $SO_3$ )

Trójtlenek siarki jest produkowany na masową skalę głównie jako substrat w procesie syntezy  $H_2SO_4$ . W formie czystej jest rzadko spotykany ze względu na bardzo dużą reaktywność w stosunku do wody. W postaci bezwodnej (forma  $\gamma$ ) jest to ciecz o temperaturze topnienia  $17^\circ C$ , wrząca w  $45^\circ C$ . Tworzona jest przez mieszaninę monomerów i cyklicznych trimerów  $S_3O_9$ . W fazie stałej występują wyłącznie trimery. Ślady wody powodują jednak powstawanie formy  $\beta$  składającej się z łańcuchów  $[SO_3]_n$  zakończonych grupami hydroksylowymi. Choć ten związek jest nazywany formą  $\beta$ - $SO_3$ , jest to *de facto* kwas polisiarkowy, gdzie  $n$  jest rzędu kilku tysięcy.  $\beta$ - $SO_3$  topi się w temperaturze  $32,5^\circ C$  i ma formę długich włókien. Odmiana  $\alpha$ , będąca również formą nieznacznie uwodnioną, topi się dopiero w  $62^\circ C$  i prawdopodobnie posiada strukturę warstwową.

$SO_3$  na dużą skalę otrzymuje się poprzez katalityczne utlenienie  $SO_2$  na  $V_2O_5$ . W skali laboratoryjnej tlenek ten można otrzymać poprzez termiczny rozkład pirosiarczanów:



albo siarczanów:



a także poprzez odwadnianie  $H_2SO_4$  pięciotlenkiem fosforu.

Trójtlenek siarki jest silnym kwasem Lewisa i potrafi tworzyć addukty z siarczanami dając pirosiarczany ( $S_2O_7^{2-}$ ), czy też z fluorosiarczanami, dając fluorodisiarczany (patrz: R. 26, str. 45).

### 6.2.3. Superkwasy sprzężone

Kwasy Brønsteda ulegają dysocjacji na proton oraz anion. Powstały anion jest zasadą, przez co możliwa jest jego reakcja z kwasem Lewisa. W jej wyniku powstają tzw. superkwasy sprzężone, które ze względu na ich protonowość zaliczyć można do kwasów Brønsteda. Wyodrębnić je można jako osobną grupę, ponieważ bardzo często cechuje je moc dużo większa niż wyjściowego kwasu protonowego. Powodem tego jest eliminacja powstającej zasady sprzężonej i zastąpienie jej anionem słabiej koordynującym proton. Właściwość ta wynika z rozmycia ładunku na większej powierzchni. Przykładem może być reakcja:



W anionie  $SbF_6^-$  wszystkie atomy fluoru są równocenne, z czego można wnosić o rozkładzie ładunku w tej cząsteczce. Dla układu  $HF$ - $SbF_5$  wyznaczono rekordowo dużą, co do

modułu, wartość  $H_0$  rzędu  $-28$ .<sup>118</sup> Równomolowa mieszanina  $\text{HSO}_3\text{F}$  i  $\text{SbF}_5$  jest niekiedy nazywana „kwasem magicznym”, charakteryzuje się wartością  $H_0 = -23$  i jest zdolna do protonowania węglowodorów alifatycznych.<sup>118</sup>

Jako superkwasy sprzężone można również traktować produkty reakcji superkwasów Brønsteda i  $\text{SO}_3$ . Wraz z wydłużaniem łańcucha siarczanowego, rośnie siła kwasu. Dla najprostszego z nich,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $H_0$  osiąga wartość rzędu  $-14$ .<sup>119</sup> Zaobserwowano także powstawanie fluorowanych analogów kwasów polisiarkowych, np.  $\text{HS}_2\text{O}_6\text{F}$ , jednak badania wykazały, że jest to kwas tylko nieznacznie silniejszy od  $\text{HSO}_3\text{F}$ .<sup>119</sup>

## Rozdział 7. Przykłady zastosowań związków srebra na wysokich stopniach utlenienia

---

Związki srebra na stopniu utlenienia większym od +1 znalazły zastosowania w wielu dziedzinach. Spośród nich najczęściej używany jest tlenek srebra AgO. Jak wspomniano wcześniej, w trakcie II wojny światowej służył w pochłaniaczach masek gazowych jako materiał mający utleniać CO do CO<sub>2</sub>. Obecnie jest wykorzystywany jako materiał elektrodowy w ogniwach srebrowych. Charakteryzują się one stałym napięciem podczas całego cyklu rozładowania.<sup>120</sup> Dzięki temu baterie z Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> są stosowane niekiedy do napędzania torped.<sup>121</sup>

Ze względu na bardzo wysoki potencjał utleniania oraz charakter rodnikowy, Ag(II) jest wykorzystywane jako czynnik utleniający w syntezie chemicznej. W tym wypadku również stosowany może być Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, który w środowisku kwaśnym ulega synproporcjonacji do Ag(II) (patrz Rozdział 5.2.3).<sup>58,59</sup>

Ag(II) w reakcjach organicznych jest niekiedy generowany *in situ*. Użycie dodatku soli Ag<sup>+</sup> w przypadku, gdy jako utleniacz stosowany jest S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, może katalizować reakcję dekarboksylacji kwasów organicznych, co przypisuje się powstawaniu reaktywnego Ag<sup>2+</sup> w etapie przejściowym. Katalityczną rolę kationów srebra w tym procesie potwierdza pierwszorzędowość tego procesu względem stężenia Ag<sup>+</sup>.<sup>122</sup> Kationy srebra zmieniają także działanie nadtlenodisiarczanu, ponieważ powstający w wyniku jego rozpadu rodnik SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> atakuje głównie wiązania C-H, podczas gdy Ag(II) powstający z utlenienia srebra (I) powoduje głównie dekarboksylację kwasów organicznych.<sup>123</sup>

Srebro (I) może być wykorzystywane jako nośnik ładunku w procesie pośredniego utleniania elektrochemicznego (ang. *Mediated Electrochemical Oxidation*). Proces ten opiera się na elektrochemicznym generowaniu Ag(II) *in situ* w naczyniu reakcyjnym. Dzięki bardzo dużej reaktywności tego indywiduum, utlenieniu można poddać zarówno związki nieorganiczne jak i organiczne. Kationy Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> i Tl<sup>+</sup> są w tych warunkach z łatwością utleniane do stopnia utlenienia +3, co w normalnym procesie elektrochemicznym wymaga dużych nadpotencjałów lub powolnego prowadzenia procesu.<sup>124</sup> Jednocześnie utlenianie Ag(I) do Ag(II) w badanych układach wymaga tylko niewielkiego nadpotencjału. Zastosowanie tego procesu do związków organicznych pozwala na utlenienie benzenu do 1,4-benzochinonu czy toluenu do benzaldehydu. W kontekście utylizacji odpadów istotne jest całkowite utlenienie fenolu do CO<sub>2</sub>,<sup>55</sup> a także utlenienie tlenków azotu NO<sub>x</sub> oraz SO<sub>2</sub> do, odpowiednio, HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>125,126</sup> Wykorzystanie w tym procesie pary Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> wykazywało kilkukrotnie mniejszą wydajność procesu.

W zastosowaniach stałych soli Ag(II), wyróżnić można  $\text{AgF}_2$  jako czynnik utleniający i fluoryzujący. Może być używany do fluoryzacji związków organicznych, w tym monofluoryzowanych. Przykładem jest otrzymywanie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  poprzez bezpośrednią reakcję  $\text{AgF}_2$  i roztworu benzenu w heksanie, przy czym wydajność tej reakcji wynosi 61%.<sup>127</sup> W zależności od stosunku molowego  $\text{AgF}_2:\text{C}_6\text{H}_6$  możliwe jest otrzymanie także bardziej sfluoryzowanych pochodnych benzenu.<sup>127</sup> Silne właściwości fluoryzujące  $\text{AgF}_2$  przejawiają się także w reakcji z węglowodorami nasyconymi; związki perfluoryzowane otrzymuje się z wydajnością dochodzącą do 80%.<sup>128</sup> Dla porównania, użycie do tych reakcji  $\text{CoF}_3$  skutkuje w wydajności co najwyżej 8% w przypadku benzenu i 50% dla węglowodorów alifatycznych.

Przy pomocy  $\text{AgF}_2$  można fluoryzować także fulereny. W reakcji z  $\text{C}_{60}$  otrzymano selektywnie  $\text{C}_{60}\text{F}_{44}$ ,<sup>129</sup> przy czym otrzymanie bardziej sfluoryzowanej pochodnej ( $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ ) jest możliwe tylko przy użyciu fluoru.<sup>130</sup> Użycie  $\text{TbF}_4$  daje jedynie mieszaninę  $\text{C}_{60}\text{F}_{42}$  i  $\text{C}_{60}\text{F}_{44}$ .<sup>129</sup>

## Rozdział 8. Wybrane metody badania wybranych właściwości fizykochemicznych oraz strukturalnych soli nieorganicznych

---

### 8.1. Spektroskopia oscylacyjna: IR i Raman

Do badania struktury oscylacyjnej cząsteczek używane są techniki spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii ramanowskiej. Opierają się one na fakcie, że atomy w cząsteczkach lub fazie skondensowanej są w nieustannym ruchu oscylacyjnym. Ze względu na kwantową naturę struktury energetycznej materii, możliwa jest absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego o energii dopasowanej do drgającego układu,<sup>\*</sup> co prowadzi do jego wzbudzenia. Zjawisko to jest wykorzystywane w spektroskopii podczerwieni. Aby kwant światła mógł zostać pochłonięty przez dane drganie normalne molekuly, musi zostać spełniony warunek:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q_i}\right)_{q_i=0} \neq 0 \quad (3)$$

ponieważ

$$A_{IR} \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_i}\right)_{q_i=0}^2 \quad (4)$$

gdzie  $\mu$  oznacza moment dipolowy,<sup>†</sup>  $A_{IR}$  jest intensywnością pasma w podczerwieni a  $q_i$  jest współrzędną  $i$ -tego drgania normalnego. Tylko drgania, w wyniku których zmienia się moment dipolowy są aktywne w podczerwieni. Z tego względu dwuatomowe cząsteczki  $H_2$ ,  $N_2$  czy  $O_2$ , oraz w pełni symetryczne drgania rozciągające wiązań C-H metanu nie są widoczne w podczerwieni. Należy wspomnieć, że częściowe podstawienie wodoru deuterem znosi symetrię i drgania rozciągające metanu czy HD są wówczas aktywne w podczerwieni.<sup>‡</sup>

Rozproszenie Ramana (R) jest procesem bardziej złożonym a widmo trudniejsze do zarejestrowania niż widmo IR. Zasadnicza różnica polega na tym, że próbka jest oświetlana światłem monochromatycznym dużej intensywności (najczęściej generowanym przez laser) o energii znacznie większej niż wynosi różnica między kolejnymi poziomami oscylacyjnymi.

---

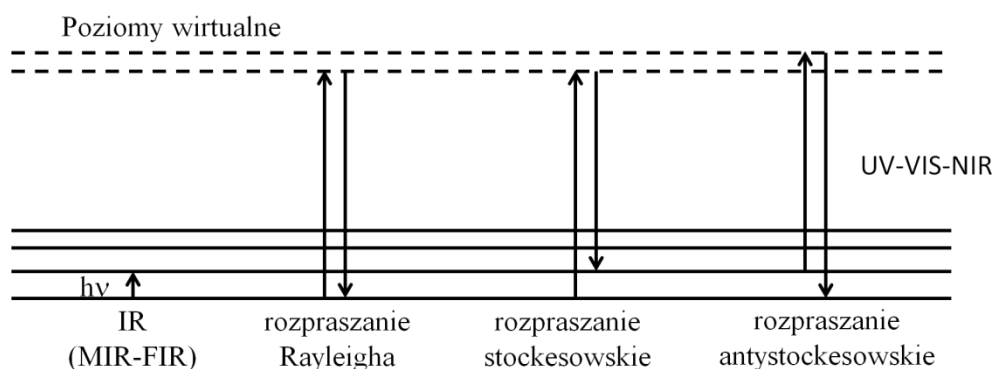
<sup>\*</sup> Tj. równej różnicy między poziomami energetycznymi.

<sup>†</sup> Użycie tego znaczenia litery  $\mu$  ograniczone jest tylko do Rozdziału 8.1.

<sup>‡</sup> Należy jednak pamiętać, że intensywność odpowiednich pasm jest bardzo mała, przez co mogą być trudne do zaobserwowania.



Kwant energii wzbudza układ na wirtualny stan wzbudzony. Jego powrót na poziom wyjściowy odpowiada rozproszeniu Rayleigha. Jeżeli w wyniku deekscytacji układ wróci na poziom oscylacyjnie wzbudzony, wówczas kwant wypromieniowywany ma energię niższą niż wiązka wzbudzająca a proces ten nazywa się rozpraszaniem stockesowskim. Różnica tych energii odpowiada energii wzbudzenia oscylacyjnego. Można także obserwować rozproszenie antystockesowskie, w którym to stan wyjściowy jest stanem oscylacyjnie wzbudzonym, natomiast poziom końcowy jest oscylacyjnym stanem podstawowym, jednak intensywność tego sygnału jest dużo słabsza ze względu na niską populację stanów wibracyjnie wzbudzonych w temperaturze pokojowej.



Rysunek 11. Schemat przejść energetycznych będących podstawą spektroskopii w podczerwieni i ramanowskiej.

Reguły wyboru dla rozproszenia ramanowskiego są inne niż w przypadku podczerwieni i obserwuje się je dla drgań, w których:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_{q_i=0} \neq 0 \quad (5)$$

ponieważ

$$A_R \sim \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_{q_i=0}^2 \quad (6)$$

gdzie  $\alpha$  oznacza polaryzowalność molekuly a  $A_R$  intensywność pasma w widmie ramanowskim. Warto tu wspomnieć o przypadku, gdy polaryzowalność nie zależy od współrzędnej drgania normalnego. Taka sytuacja obserwowana jest np. przypadku soli, w których występują wyłącznie wiązania silnie jonowe, np. w NaCl czy KCl. Wówczas elektrony walencyjne są silnie zlokalizowane na zrębach atomowych i ich wzajemny ruch prawie nie wpływa na polaryzowalność. Chociaż w rzeczywistości każde wiązanie ma pewien wkład charakteru kowalencyjnego, pasma oscylacyjne soli z wiązaniami wyłącznie silnie jonowymi są trudne do zaobserwowania ze względu na ich niewielką intensywność.

W przypadku molekuł posiadających środek symetrii obowiązuje tzw. zakaz alternatywny. Mówi on, że drgania obserwowane w IR są nieaktywne w widmie Ramana i na odwrót, co czyni te techniki komplementarnymi.

Przekrój czynny na zjawisko rozproszenia ramanowskiego jest bardzo nieduży (rzędu  $10^{-31} \text{ cm}^2$  wobec wartości rzędu  $10^{-18} \text{ cm}^2$  dla absorpcji w IR), co wymaga stosowania bardzo silnych źródeł światła w postaci laserów.

W niektórych przypadkach istotna może okazać się wrażliwość fotochemiczna lub termiczna próbki, ponieważ wiązka laserowa charakteryzuje się bardzo dużą gęstością powierzchniową energii. Może to powodować reakcje fotochemiczne lub ogrzanie badanego materiału powyżej temperatury jego stabilności.

Istotna w badaniu struktury metodami spektroskopii oscylacyjnej jest także obserwacja, że pewne grupy wykazują bardzo zbliżone częstości drgań w różnych związkach (tzw. drgania charakterystyczne). Drganie rozciągające OH, w zależności od grupy z jaką łączy się atom tlenu, obserwowane jest w zakresie  $3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ . Są to tzw. drgania grupowe pozwalające na identyfikację pewnych elementów strukturalnych w badanych związkach. Przesunięcia w położeniu tych pasm świadczą o sąsiedztwie grupy, od której one pochodzą. Najłatwiejsze do interpretacji są zmiany dla drgań rozciągających, ponieważ obniżenie częstotliwości świadczy o osłabieniu wiązania. Jest to szczególnie widoczne w przypadku tworzenia wiązań wodorowych. Można także obserwować wzrost częstości drgań rozciągających A-B, jeżeli zmiana budowy molekuly wpływa na wzrost ładunku dodatniego na atomie A, który tworzy wiązanie kowalencyjne z atomem B. Przykładem tego może być w pełni symetryczne drganie rozciągające C-H w cząsteczce metanu, chlorometanu, dichlorometanu i trichlorometanu. W  $\text{CH}_4$  ma ono częstość  $2917 \text{ cm}^{-1}$ , i ulega przesunięciu do  $2937 \text{ cm}^{-1}$  w  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $2999 \text{ cm}^{-1}$  w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oraz  $3034 \text{ cm}^{-1}$  w  $\text{CHCl}_3$ .<sup>131</sup>

Widma oscylacyjne ciał stałych różnią się od widm tych samych substancji w fazie gazowej. Najistotniejsze efekty to m.in.:<sup>132</sup>

- zmiana kształtu oraz intensywności pasm,
- zmiana częstości drgań,
- pojawienie się nowych pasm.

Wynikają one z wzajemnego oddziaływania oraz trwałego zorientowania cząsteczek w kryształach. Liczba drgań normalnych ciała stałego zależy nie od liczby atomów w cząsteczce, ale od liczby atomów w komórce prymitywnej. W przypadku kryształów kluczowa staje się nie symetria molekuly, ale kryształu, z czego może wynikać pojawienie się pasm, które są zabronione dla cząsteczek w fazie gazowej. Dlatego też proste związki w fazie stałej mogą dawać bardzo bogate widmo oscylacyjne. Ze względu na oddziaływania międzycząsteczkowe może zostać zniesiona (całkowicie lub częściowo) degeneracja niektórych drgań z jednoczesnym rozszczepieniem pasma. Nowe pasma powstają także dzięki sprzężeniu drgań sąsiednich cząsteczek. Pojawiają się również drgania akustyczne sieci krystalicznej.

Oddziaływania międzycząsteczkowe odpowiedzialne są też za zmianę częstości niektórych pasm. Jest to szczególnie widoczne w przypadku istnienia wiązań wodorowych, które znacznie obniżają częstość drgań OH. Dla przykładu, kwas fluorosiarkowy w fazie gazowej wykazuje częstość drgań OH przy około  $3600\text{ cm}^{-1}$ , natomiast w fazie stałej występuje przesunięcie do  $2940\text{ cm}^{-1}$ .<sup>133</sup> Dla molekuł wysokosymetrycznych anizotropowe oddziaływanie z otaczającą siecią może doprowadzić do rozszczepienia pasm, na podstawie czego można wnioskować o charakterze i sile tych oddziaływań a pośrednio o symetrii sieci krystalicznej. Analizę widm komplikuje niekiedy zjawisko rezonansu Fermiego.

Powyższe prawidłowości są bardzo przydatne w analizie strukturalnej ciał stałych. Dla anionów o wysokiej symetrii, np.  $\text{SO}_4^{2-}$  obecność jednego pasma w regionie drgań rozciągających S-O świadczy o podobnej koordynacji atomów tlenu, jak to ma miejsce w przypadku np.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .<sup>134</sup> Przesunięcie tych pasm zależy od siły oddziaływań metal-tlen. Im silniejsze to oddziaływanie tym niższa częstość drgań rozciągających S-O. Rozszczepienie pasma rozciągającego S-O wskazuje na obecność terminalnych, a przynajmniej słabo wiążących kation atomów tlenu (przez to związanych silniej z atomem siarki) oraz atomów tlenu tworzących silne wiązania do koordynowanego przez anion siarczanowy indywiduum.

## ***8.2. Dyfrakcja rentgenowska***

Ze względu na dużą długość fali światła widzialnego w stosunku do odległości międzyatomowych w materii skondensowanej, nie nadaje się ono do badania jej struktury krystalicznej. Promieniowanie odpowiednie do tego celu musi mieć długość fali porównywalną z odległościami międzyatomowymi, tj. rzędu od 1 do kilku angstromów. Warunek ten spełnia promieniowanie rentgenowskie, zwane też promieniowaniem X.

### ***8.2.1. Źródła promieniowania rentgenowskiego***

Najczęściej spotykanym źródłem promieni X są lampy rentgenowskie, w których wiązka rozprzeczonych elektronów uderza z dużą energią w antykatodę. Gwałtowne zatrzymanie elektronów, jakie temu towarzyszy generuje promieniowanie ciągłe, zwane promieniowaniem hamowania. Maksymalna energia emitowanych kwantów promieniowania zależy od napięcia użytego do przyspieszenia elektronów.

W badaniach strukturalnych istotne jest uzyskanie promieniowania monochromatycznego o dużej energii. Jest ono uzyskiwane w następującym procesie: wybitcie elektronu z powłoki (praktyczne znaczenie ma tu powłoka K) powoduje powstanie dziury, której uzupełnienie następuje poprzez przejście elektronów z wyższych powłok, czemu towarzyszy wydzielenie kwantu promieniowania o charakterystycznej energii. W procesie

tym generowanych jest wiele linii, przy czym najintensywniejsze dwie, oznaczone jako  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$ , wykorzystywane są w praktyce.

W zależności od użytego materiału antykatody długości fal promieniowania charakterystycznego są różne. Zestawienie najczęściej spotykanych lamp i parametrów promieniowania zamieszczono w Tabeli 5. Znaczenie długości fali stosowanej w eksperymencie zostanie omówione w Rozdziale 8.2.4.3.

*Tabela 5. Materiały antykatody i długość fal charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego ( $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$ ) przez nie generowanego.*

| <b>Materiał antykatody</b> | <b><math>K_{\alpha 1}</math> (Å)</b> | <b><math>K_{\alpha 2}</math> (Å)</b> |
|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Co                         | 1,78892                              | 1,79278                              |
| Cu                         | 1,54051                              | 1,54433                              |
| Mo                         | 0,70926                              | 0,71354                              |
| Ag                         | 0,55936                              | 0,56378                              |

Do zastosowań specjalnych oprócz lamp używane są również źródła synchrotronowe, w których wytworzenie fali o odpowiedniej długości następuje poprzez zmianę pędu rozpędzonych cząstek naładowanych. Instalacje te są jednak dużych rozmiarów, koszt ich utrzymania jest znaczny, w związku z czym obecnie na świecie istnieje tylko kilkadziesiąt obiektów tego typu. Dane synchrotronowe ze względu na dużą gęstość strumienia promieniowania o dostrajalnej długości fali oraz parametry optyki przewyższają dane otrzymane przy pomocy laboratoryjnych dyfraktometrów.

## **8.2.2. Powstawanie i intensywność refleksów**

### **8.2.2.1. Warunek dyfrakcji: prawo Bragga i sieć odwrotna**

Kryształ można traktować jak siatkę dyfrakcyjną dla promieni rentgenowskich, zatem w pewnych warunkach możliwe jest zaobserwowanie odbicia od płaszczyzny wyodrębnionej w danym kryształcie. Podstawowy warunek dyfrakcji określa równanie Bragga:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (7)$$

gdzie  $\lambda$  jest długością fali,  $d$  odległością między płaszczyznami,  $\theta$  kątem między płaszczyzną a wiązką padającą na nią,  $n$  rzędem dyfrakcji.

Ważną konsekwencją prawa Bragga jest dyskretny rozkład przestrzenny odbitej wiązki, gdzie odbicia nazywane są refleksami. Ich położenie względem wiązki pierwotnej jest ściśle wyznaczone poprzez symetrię i wymiary komórki elementarnej kryształu. Wygodnym rozwiązaniem jest wprowadzenie tzw. sieci odwrotnej, której komórka elementarna jest wyznaczona przy pomocy wektorów bazowych  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  i  $\mathbf{c}^*$  zdefiniowanych przy pomocy

wektorów **a**, **b** i **c** definiujących komórkę elementarną ( $\times$  oznacza iloczyn wektorowy,  $\cdot$  oznacza iloczyn skalarny):

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (8)$$

Trójwymiarowa sieć w przestrzeni odwrotnej reprezentuje wszystkie możliwe płaszczyzny w kryształach, przy czym każdy punkt w przestrzeni odwrotnej odpowiada jednej rodzinie płaszczyzn w przestrzeni rzeczywistej. Współrzędne refleksów w przestrzeni odwrotnej są zarazem wskaźnikami Millera płaszczyzn (hkl) w przestrzeni rzeczywistej. Dlatego płaszczyznę oznacza się niekiedy jako wektor  $\mathbf{h} = (h, k, l)$ . Dyfrakcja dla danej płaszczyzny zachodzi wówczas, gdy punkt ją reprezentujący należy do sfery o promieniu  $1/\lambda$ , zwanej sferą Ewalda, której jeden punkt należy do początku układu współrzędnych. Wynika z tego, że dla danej długości promieniowania możliwe jest jedynie zmierzenie refleksów, których wskaźniki leżą w odległości nie większej niż  $2/\lambda$  od początku układu współrzędnych w przestrzeni odwrotnej. Zatem wybór długości fali promieniowania dość istotnie wpływa na ilość możliwych do zebrania danych.

#### 8.2.2.2. Czynniki struktury a intensywność refleksu

O ile położenia refleksów są funkcją parametrów komórki elementarnej, intensywności refleksów,  $I(\mathbf{h})$ , zależą od wielu czynników, przy czym podstawową rolę odgrywa rozkład atomów w komórce elementarnej. Wpływa on na wartość czynnika struktury  $F(\mathbf{h})$  właściwego dla refleksu od danej płaszczyzny. Zachodzi przy tym:

$$I(\mathbf{h}) = s^2 P |F(\mathbf{h})|^2 \quad (9)$$

$P$  oznacza poprawki na intensywność pochodzące od zjawisk takich jak drgania termiczne atomów, efekty teksturowe itp., natomiast  $s$  jest czynnikiem skali. Czynniki struktury dla refleksu  $\mathbf{h}$  jest transformatą Fouriera gęstości elektronowej kryształu w kierunku prostopadłym do płaszczyzny odbijającej wiązkę promieniowania:

$$F(\mathbf{h}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) dV \quad (10)$$

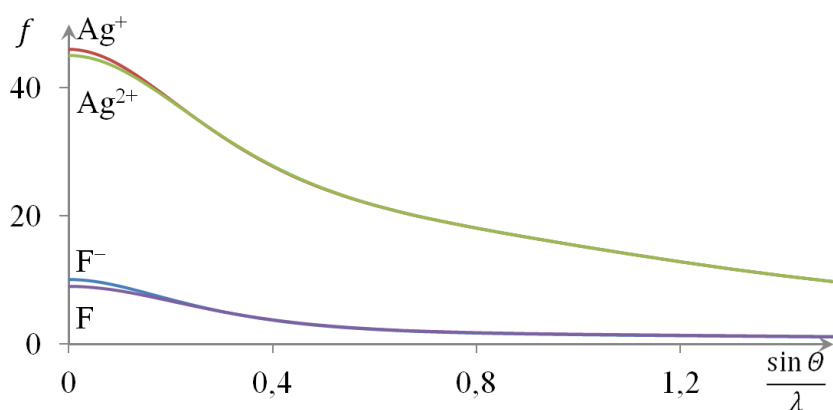
gdzie:  $\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

$\rho(\mathbf{r})$  – gęstość elektronowa w punkcie  $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ .

Po przekształceniach można otrzymać:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (11)$$

Parametr  $f_j$  nazywa się atomowym czynnikiem rozpraszania  $j$ -tego atomu i jest on zależny zarówno od liczby atomowej jak i stopnia utlenienia pierwiastka oraz od kąta rozpraszania. Wartości  $f$  dla kąta  $2\Theta = 0^\circ$  dla każdego indywiduum są równe liczbie elektronów jakie ono posiada. Wraz ze wzrostem  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  wartość  $f$  monotonicznie maleje (Rysunek 12). Z tego powodu intensywność refleksów zwykle maleje wraz ze wzrostem kąta dyfrakcji, co niekiedy ogranicza liczbę refleksów możliwych do zarejestrowania. Przebieg czynnika struktury dla różnych jonów tego samego pierwiastka różni się jedynie nieznacznie w zakresie niskich wartości  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  (Rysunek 12). Dla  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0$  jest on wprost proporcjonalny do liczby elektronów. Wynika stąd, że siła rozpraszania atomów jest zależna od kwadratu liczby atomowej, co utrudnia dokładne wyznaczanie struktur, w których obok ciężkich pierwiastków (Cs, Ag, Au) występują lekkie (np. O, F, Li).



Rysunek 12. Zależność atomowego czynnika struktury,  $f$ , od  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  dla atomu fluoru, anionu fluorkowego oraz kationów srebra na +1 i +2 stopniu utlenienia. Różnice między różnymi jonami tego samego pierwiastka są istotne tylko dla niewielkich wartości  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  ( $< 0,2$ ).

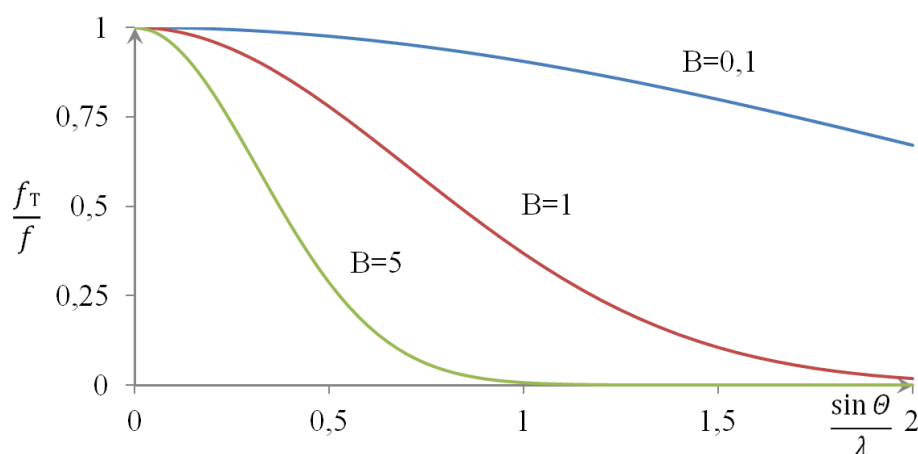
### 8.2.2.3. Czynniki temperaturowy

Wartości  $f$  obliczane są dla kulistego rozkładu gęstości elektronowej wokół jąder atomowych i przy założeniu, że atomy są nieruchome. Ponieważ ruch oscylacyjny w nie ustaje nawet w 0 K, należy ten fakt uwzględnić. Prowadzi to do wyrażenia na czynnik rozpraszania atomu drgającego  $f_T$ :

$$f_T = f e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}, \quad (12)$$

przy czym  $B = 8\pi^2 U$  oznacza czynnik Debye'a-Wallera, natomiast  $U$  jest parametrem zależnym od średniej kwadratowej drgań atomu. Najprostsze podejście traktuje  $B$  jak wartość skalarną\* ( $B_{iso}$ ), co przedstawia sferyczne drgania atomu. Jednak model dopuszczający różne amplitudy drgań w różnych kierunkach lepiej oddaje prawdziwe zachowanie atomów w kryształach. Wiąże się to z udokładnieniem większej liczby parametrów, ponieważ zamiast jednej wartości  $B_{iso}$ , należy uwzględnić sześć składowych tensora drgań anizotropowych atomu ( $B_{aniso}$ ) w przybliżeniu harmonicznym. Konsekwencje praktyczne są takie, że  $B_{aniso}$  wprowadza się tylko przy dobrej jakości danych. Jest to często spotykane przy dyfrakcji na monokryształach, natomiast w dyfrakcji proszkowej  $B_{aniso}$  jest tylko czasami uwzględniane do opisu drgań atomów ciężkich.

Duża wartość czynnika temperaturowego wpływa na szybkość zaniku czynnika struktury w funkcji  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ . Rysunek 13 przedstawia wartość stosunku  $\frac{f_T}{f}$  w funkcji  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  dla  $B$  równego 0,1, 1 i 5. Z tego względu obniżenie temperatury próbki podczas pomiaru może poprawić jakość danych poprzez zwiększenie intensywności refleksów wysokokątowych. Należy jednak mieć pewność, że w zakresie temperatur pomiaru dany związek nie ma przejść fazowych zmieniających strukturę krystaliczną.



Rysunek 13. Zależność  $\frac{f_T}{f}$  od  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  dla  $B = 0,1, 1$  i  $5$ . Dla wyższych wartości czynnika Debye-Wallera wartość czynnika struktury spada znacznie szybciej w funkcji  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ .

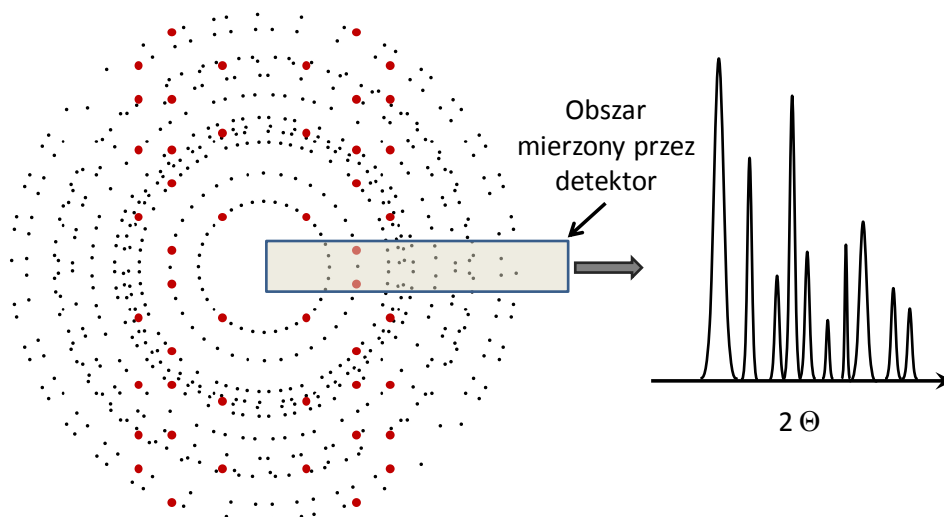
### 8.2.3. Dyfrakcja proszkowa w metodzie Debye-Scherrer-Hulla

Obraz dyfrakcyjny pochodzący od monokryształu jest rejestrowany jako dwuwymiarowa siatka refleksów. Jeżeli w wiązce umieszczone zostanie wiele kryształów o przypadkowej orientacji, obraz dyfrakcyjny będzie złożeniem ich obrazów. Ponieważ w  $1 \text{ mm}^3$  próbki proszkowej znajduje się zwykle ponad  $10^9$  kryształitów, refleksy tworzą

\* W rzeczywistości jest to tensor drugiego rzędu o wartościach na diagonalnej równych  $B_{iso}$  i pozostałych wyrazach równych 0.

współosiowe stożki. Mierząc siłę sygnału dla każdego kąta  $2\theta$  otrzymuje się jednowymiarowy dyfraktogram. Zostało to przedstawione schematycznie na Rysunku 14.

Próbki mogą być w postaci cienkiej warstwy na płytce (np. w metodzie Bragg-Brentano), albo w postaci cienkiego walca (metoda Debye'a-Scherrera-Hulla, DSH). Ze względu na ogromną wagę metody DSH w dalej opisywanych badaniach, szczególny nacisk zostanie położony na zagadnienia jej dotyczące.



Rysunek 14. Lewy: dyfraktogram pochodzący od wielu kryształów. Czerwone duże kropki oznaczają dyfraktogram dla monokryształu. Prawy: otrzymany dyfraktogram proszkowy.

Istotne ograniczenie w wyznaczaniu struktury z metod proszkowych w stosunku do metod monokrystalicznych wynika z częstego nakładania się nierównoważnych refleksów, co może uniemożliwić określenie intensywności poszczególnych składowych sygnału na dyfraktogramie. Jednoznaczne przypisanie intensywności poszczególnych refleksów jest możliwe dopiero po rozwiązaniu i ułożeniu struktury.

Należy tu wspomnieć, że ponieważ refleksy równoważne leżą na tym samym stożku dyfrakcyjnym, na zarejestrowanym dyfraktogramie ulegają one nałożeniu na siebie a ich intensywność jest krotnością pojedynczego refleksu z grupy sobie równoważnych. Ma to istotne konsekwencje dla stosunku sygnału do poziomu tła oraz szumów, ponieważ dla kryształów o niskiej symetrii obserwowanych jest więcej refleksów, ale o niższej intensywności. Ponadto, gdy próbka bardzo silnie absorbuje promieniowanie, otrzymany dyfraktogram może być złej jakości (duży poziom szumów w stosunku do intensywności refleksów).

Pomiar dla próbek proszkowych posiada jednak pewne zalety nad pomiarami monokrystalicznymi. Nie pojawiają się w nim problemy takie jak np. zbliżniaczenia, trudności z operowaniem bardzo delikatnymi kryształami oraz umożliwia wyznaczenie struktury, gdy próby otrzymania monokryształu nie przynoszą zamierzonego efektu.

Dyfraktogram proszkowy można przedstawić jako funkcję  $y(2\theta)$ :



$$y(2\theta) = b(2\theta) + g(2\theta) * f(2\theta) \quad (13)$$

gdzie  $y(2\theta)$  oznacza intensywność sygnału dla kąta  $2\theta$ ,  $b(2\theta)$  jest funkcją opisującą tło,  $g(2\theta)$  jest funkcją instrumentalną, natomiast  $f(2\theta)$  opisuje parametry próbki. Operator  $*$  oznacza splot funkcji. Tło najczęściej modelowane jest przy pomocy wielomianów, ponieważ uwzględnienie fenomenologii prowadzącej do jego opisu jest bardzo złożonym i trudnym do opisanego problemem.  $f(2\theta)$  jest splotem funkcji wyznaczającej położenia i intensywności refleksów oraz wkładów próbki do ich profili. Należą do nich np. rozmiar krystalitów, naprężenia i defekty sieci krystalicznej. Funkcja  $g(2\theta)$  uwzględnia wkłady od m.in. parametrów wiązki promieniowania, optyki dyfraktometru (lustra, szczeliny, detektor), kształtu (płytki, kapilary) i ustawienia próbki itp.

Do analizy strukturalnej niezbędne jest wyznaczenie intensywności refleksów, co wymaga dobrego opisu ich kształtu. Do tego celu stosowane są analityczne funkcje umożliwiające dobry opis profili przy pomocy niewielu parametrów. Są to m.in.: krzywa Gaussa, krzywa Lorentza czy też tzw. Pearson VII. Dobre efekty daje przybliżenie funkcją pseudo-Voigta, czyli liniową kombinacją funkcji Gaussa i Lorentza.<sup>135</sup> W tym modelu wkłady gaussowskie ( $H_G$ ) i lorentzowskie ( $H_L$ ) do szerokości połówkowej (FWHM) zależą od kąta dyfrakcji  $\theta$ :

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \quad (14)$$

$$H_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta \quad (15)$$

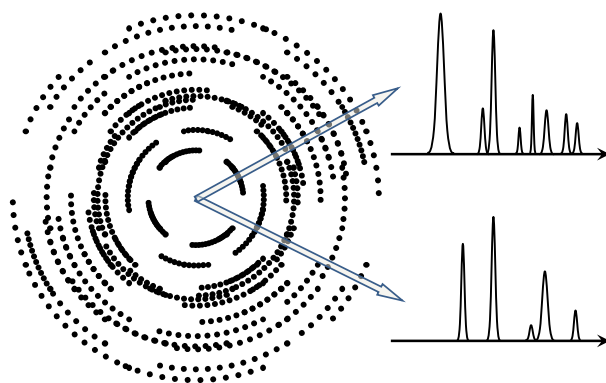
Parametry  $U$ ,  $V$  i  $W$  w powyższych równaniach uwzględniają wkłady od dyspersji długości fali wiązki pierwotnej, wpływu monochromatora oraz szczelin. Człony  $\frac{P}{\cos^2 \theta}$  oraz  $\frac{X}{\cos \theta}$  opisują poszerzenie związane z rozmiarem krystalitów ( $X$ ). Wkłady od naprężeń zawarte są w parametrach  $V$  oraz  $Y$ .<sup>136</sup>

W celu uzyskania wiarygodnych danych na temat krystalitów w próbce, niezbędne jest stosowanie promieniowania o wysokiej jakości, tj. dobrze określonych parametrach geometrycznych wiązki, a także uwzględnienie wszystkich wkładów pochodzących od próbki i budowy przyrządu. W przeciwnym razie parametry profili nie muszą poprawnie oddawać wartości poszczególnych parametrów w ww. równaniu.

## 8.2.4. Wpływ wybranych parametrów próbki na intensywność i profil refleksów w dyfrakcji proszkowej

### 8.2.4.1. Preferowana orientacja

W założeniu orientacja kryształów w proszku jest przypadkowa. Jednak jeżeli związek badany wykazuje budowę warstwową lub zwiększoną łupliwość wzdłuż pewnej płaszczyzny krystalograficznej, może okazać się, że pewna orientacja krystalitów w próbce jest spotykana częściej niż pozostałe. Zjawisko to wpływa na intensywność refleksów, ponieważ dla niektórych z nich warunek dyfrakcji może zachodzić częściej niż dla innych. Skutkuje to w zaburzeniu zarejestrowanych intensywności prążków dyfrakcyjnych w niektórych kierunkach (Rysunek 15).



Rysunek 15. Dyfraktogram dwuwymiarowy próbki z preferowaną orientacją. W zależności od ścieżki detektora (oznaczone strzałkami) otrzymuje się różne intensywności refleksów.

Wygodnym do zastosowania w obliczeniach modelem opisującym teksturę jest model Marcha-Dollase'a.<sup>137</sup> Określa on funkcję rozkładu krystalitów ( $P_k$ ) w kształcie dysków lub igieł jako:

$$P_k = \left( P_{MD}^2 \cdot \cos^2 \alpha_k + \frac{\sin^2 \alpha_k}{P_{MD}} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (16)$$

gdzie  $P_{MD}$  – parametr preferowanej orientacji, a  $\alpha_k$  – kąt pomiędzy kierunkiem wyróżnionym przez teksturę a normalną do płaszczyzny generującej refleks.

Do zalet modelu należą jego fizyczność oraz tylko jeden udokładniany parametr ( $P_{MD}$ ).  $P_{MD} > 1$  wskazuje na obecność zorientowanych igłowatych krystalitów w próbce, natomiast jeżeli  $P_{MD} < 1$  krystality mają kształt dyskowaty. Z tego względu podejście Marcha-Dollase'a jest często spotykane w oprogramowaniu służącym do obróbki danych proszkowych. Należy

wspomnieć że ten model nie jest pozbawiony wad, ponieważ opisuje teksturę tylko częściowo, jednak w większości przypadków jest on wystarczający.\*

#### 8.2.4.2. Rozmiar krystalitów

Zgodnie z teorią Bragga refleks powstały od idealnego i nieskończonego kryształu jest punktem. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru krystalitu rosną efekty brzegowe, co skutkuje w poszerzeniu refleksów przy zwiększaniu rozdrobnienia kryształów. Pierwsze równanie opisujące ten efekt podał w 1918 roku Scherrer:<sup>138</sup>

$$\beta(2\theta) = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad (17)$$

Gdzie  $\beta(2\theta)$  przedstawia zależność szerokości połówkowej od kąta dyfrakcji  $2\theta$ ,  $K$  jest stałą zależną od kształtu krystalitów, natomiast  $D$  jest ich rozmiarem. Oczywiście mówiąc tu o rozmiarze należy pamiętać, że jest to tylko parametr uśredniony, ponieważ w próbce rozmiary kryształów posiadają pewien rozkład.

#### 8.2.4.3. Absorpcja promieniowania

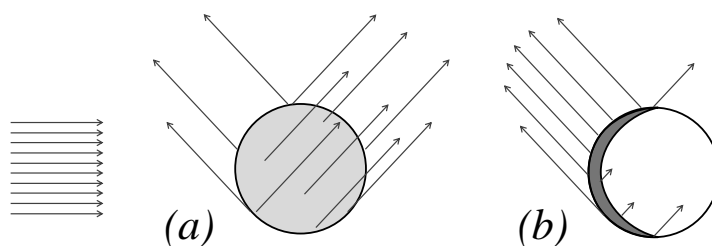
Przy przechodzeniu promieniowania rentgenowskiego przez próbkę na skutek absorpcji intensywność promieniowania zanika eksponencjalnie:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu l} \quad (18)$$

gdzie  $I$  jest intensywnością wiązki po przejściu przez badany ośrodek,  $I_0$  jest intensywnością wiązki pierwotnej,  $l$  to grubość ośrodka, natomiast  $\mu$  jest współczynnikiem liniowej absorpcji. Ze względu na kształt próbki w eksperymencie DSH, problem absorpcji jest tu szczególnie złożony. O ile przy geometrii Bragg-Brentano istnieją wzory określające poprawkę na absorpcję promieniowania przez próbkę, w przypadku pomiarów w kapilarach stosuje się stabelaryzowane wartości.<sup>139</sup> W miarę wzrostu absorpcji próbki zmienia się rozkład intensywności sygnału w funkcji kąta  $2\theta$ . Dla niskich wartości duża część promieniowania przechodzi przez cały przekrój cylindra. W miarę wzrostu  $\mu$  transmisja przez próbkę spada i coraz większa część rejestrowanego sygnału pochodzi od dyfrakcji na powierzchni kapilary. Powoduje to znaczne obniżenie intensywności refleksów niskokątowych (Rysunek 16).

---

\* Modelem lepiej radzącym sobie ze skomplikowanymi efektami teksturalnymi, choć dużo bardziej skomplikowanym, jest np. opis z wykorzystaniem harmonik sferycznych.



Rysunek 16. Kątowy rozkład intensywności promieniowania rozproszonego przez próbkę o niskiej absorpcji (a) i wysokiej absorpcji (b). Długości strzałek poglądowo wyrażają intensywność promieniowania rozproszonego.

Problem wysokiej absorpcji promieniowania można rozwiązać na kilka sposobów, między innymi:

- wybierając promieniowanie o mniejszej długości fali, ponieważ wraz ze spadkiem  $\lambda$  maleje także  $\mu$ . Dla przykładu  $\mu_{\text{CuK}\alpha}(\text{AgF}_2) = 94 \text{ mm}^{-1}$ , natomiast  $\mu_{\text{CoK}\alpha}(\text{AgF}_2) = 144 \text{ mm}^{-1}$ , co się przekłada na 4,63 razy większą absorpcję przy użyciu anody kobaltowej. Należy jednak uważać, żeby nie dobrać promieniowania powodującego silną fluorescencję rentgenowską badanego materiału;
- używając kapilar o mniejszej średnicy, co jednak może generować problem z wprowadzeniem do nich badanej próbki;
- rozcieńczając próbkę związkiem niereaktywnym w stosunku do niej i posiadającym znacznie mniejszy współczynnik absorpcji liniowej. Dodatek ten musi mieć albo znaną strukturę, albo być fazą amorficzną. Zastosowanie znajdują tu np. kwarc czy azotek boru;
- rozpylając próbkę w postaci cienkiej warstwy na ściankach kapilary.

Wybór konkretnego podejścia uzależniony od indywidualnych właściwości próbki, jak jej reaktywność, rozmiar krystalitów, siła przylegania do ścianek kapilary itp.

Oszacowanie wartości współczynnika absorpcji dla próbki proszkowej mierzonej w kapilarze można przeprowadzić zakładając, że poziom upakowania proszku jest zwykle rzędu 0,5. Należy mieć jednak na uwadze, w zależności od kształtu krystalitów upakowanie może być znacząco gorsze.

### 8.2.5. Udokładnianie struktury krystalicznej metodą Rietvelda

Do lat 60-tych XX wieku dyfrakcja proszkowa służyła głównie jako metoda identyfikacyjna, podczas gdy rozwiązywanie struktur krystalicznych ograniczało się w zasadzie do badań monokrystalicznych. Zasadniczy problem stanowiło nakładanie się refleksów, co uniemożliwiało określenie ich intensywności w celu wyznaczenia struktury. Jego rozwiązanie przedstawił w 1969 Hugo Rietveld<sup>140</sup> proponując metodę minimalizowania funkcji  $M$  określonej przez różnicę intensywności pomiędzy dyfraktogramem obserwowanym ( $Y_o$ ) a obliczonym na podstawie struktury ( $Y_c$ ) równaniem:

$$M = \sum_i w(Y_{o,i} - Y_{c,i})^2 \quad (19)$$

przy czym indeks  $i$  oznacza  $i$ -ty punkt dyfraktogramu,  $w$  jest wagą danego punktu (często  $w = 1/Y_{o,i}^{*,141}$ ) a sumowanie obejmuje wszystkie punkty składające się na dyfraktogram. Dyfraktogram obliczony można przedstawić jako:

$$Y_c = K|F_h|^2 H(\Delta T_h) + Y_b \quad (20)$$

gdzie  $K$  zawiera różne poprawki na intensywności (m.in. czynnik skali, czynnik uwzględniający polaryzację Lorentza, preferowaną orientację, absorpcję promieniowania itp.), natomiast  $H(\Delta T_h)$  oznacza funkcję profilu refleksu  $\mathbf{h}$  w odległości  $\Delta T_h$  od pozycji wyznaczonej przez równanie Bragga.  $Y_b$  jest funkcją opisującą tło. Jakość dopasowania najczęściej mierzona jest wskaźnikami rozbieżności:

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{o,i} - Y_{c,i}|}{\sum_i Y_{o,i}} \quad (21)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M}{\sum_i w Y_{o,i}^2}} \quad (22)$$

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{i,obs} - I_{i,calc}|}{\sum_i I_{i,obs}} \quad (23)$$

$$GOF = \frac{M}{(N_{obs} - N_{var})} \quad (24)$$

$GOF$  oznacza wskaźnik dopasowania (ang. *goodness of fit*). Tylko  $R_p$  nie zawiera funkcji minimalizowanej, w związku z czym istotniejszy jest  $R_{wp}$ . W przypadku  $GOF$ , wartość tego parametru powinna być jak najbliższa 1.

#### 8.2.5.1. Więzy w udokładnianiu struktury

Ze względu na jednowymiarowy charakter danych, dyfrakcja proszkowa niesie dużo mniej informacji w stosunku do dyfrakcji monokrystalicznej. Żeby ułatwić lub w ogóle umożliwić udokładnianie struktur zawierających wiele atomów, niekiedy wprowadza się więzy na pewne elementy strukturalne, o ile ma to uzasadnienie w charakterze badanych związków. Pewne odległości i kąty w cząsteczkach czy ich fragmentach są w przybliżeniu bardzo zbliżone w obrębie grupy pokrewnych związków. Dla przykładu odległości S-O w siarczanach są zbliżone i zwykle mieszczą się w przedziale 1,44–1,50 Å. Podobnie kąty O-S-

---

\* Niekiedy stosowane są także inne wagi, np.  $w = 1/Y_{o,i}^2$  <sup>141</sup>

O są zwykle zbliżone do 109°. Dzięki narzuceniu więzów na geometrię anionu siarczanowego (na odległości S-O i kąty O-S-O) liczba parametrów do udokładniania zmniejszy się z 15 (po trzy współrzędne dla każdego atomu) do 6 (położenie atomu siarki oraz orientacja anionu w przestrzeni). Istotną zaletą takiego podejścia jest także utrzymanie fizyczności otrzymanej struktury, przynajmniej w zakresie indywiduów usztywnionych na etapie udokładniania. Ponadto lokalizacja atomu siarki jest prostsza i bardziej jednoznaczna niż znacznie lżejszych atomów tlenu, co ma znaczenie zwłaszcza, gdy w strukturze znajdują się ciężkie pierwiastki, jak np. Ag, Cs, I, itp.

W celu oszacowania długości poszczególnych wiązań w usztywnionej grupie badanego związku należy rozpatrzyć charakter wiązań jakie ona tworzy. Dla przykładu, jeżeli wiązanie tlenu z metalem M w siarczanie jest bardzo silne i kowalencyjne, można spodziewać się wydłużenia wiązania S-O do około 1,5 Å. W przypadku słabszych wiązań O-M odległość ta powinna być mniejsza. Istotne jest także to, ile kationów koordynuje do danego atom tlenu, ponieważ ich większa liczba może także skutkować w wydłużeniu wiązania S-O. Pewną wskazówką w narzucaniu więzów na strukturę, mogą być widma oscylacyjne, w których skrócenie lub wydłużenie wiązań jest sygnalizowane poprzez zmianę częstotliwości ich drgań, jak to było wspomniane w Rozdziale 8.1.

Dzięki więzom możliwe stało się udokładnianie struktur białek z danych proszkowych. Jest to oczywiście podejście bardzo trudne i wymagające wprowadzenia bardzo wielu założeń co do struktury, jednak dostępne są prace gdzie zostało ono zrealizowane.<sup>142,143</sup> Dla przykładu, żeby udokładnić strukturę insuliny cynkowej T<sub>3</sub>R<sub>3</sub>, narzucone musiało zostać 7981 więzów, przy czym liczba atomów niezależnych krystalograficznie w komórce elementarnej tego związku to 1630.<sup>143</sup>

Poza nakładaniem więzów na odległości i kąty niektóre programy oferują również możliwość zdefiniowania minimalnych odległości pomiędzy atomami. Ma to na celu zapobieżenie zbytniemu zbliżaniu się indywiduów, których wzajemnych odległości nie można zdefiniować *a priori*. Za przykład zaimplementowania takiego rozwiązania może posłużyć program FOX.<sup>144</sup>

### 8.2.6. Suma walencyjności wiązań

W rozwiązywaniu nowych struktur krystalicznych bardzo pomocnym parametrem jest suma walencyjności wiązań (ang. *bond valence sum*) oznaczanym dalej jako *BVS*. Walencyjność wiązania *i* jest zdefiniowana jako:<sup>145</sup>

$$BVS_i = e^{\frac{R_0 - R_i}{B}} \quad (25)$$

gdzie *R* jest długością wiązania, *R*<sub>0</sub> i *B* są parametrami charakterystycznymi dla wiązania pomiędzy dwoma konkretnymi atomami na danym stopniu utlenienia. Wyznaczane są one na

podstawie danych eksperymentalnych, przy czym dla danej pary pierwiastków zawsze zachodzi  $R_0 < R$ . Okazuje się też, że  $B$  jest zwykle zbliżone do  $0,37 \text{ \AA}$ .<sup>145</sup>

Parametr  $BVS$  został tak skonstruowany, żeby suma walencyjności wiązań dla danego pierwiastka  $M$  była równa co do modułu jego stopniowi utlenienia  $n$ :<sup>145</sup>

$$\sum_i BVS_i(M^n) = n \quad (26)$$

Z tego względu jest to bardzo przydatne narzędzie do analizy wyznaczanych lub już znanych struktur krystalicznych. Dzięki niemu można stwierdzić czy dany kation ma wysyconą sferę koordynacyjną i będzie zachowywał się jak słaby kwas Lewisa, czy też na skutek niewysycenia sfery koordynacyjnej będzie przejawiał własności kwasowe.

Ponieważ  $BVS$  jest funkcją wykładniczą, jej wartość jest silnie zależna od długości wiązań o długości najbardziej zbliżonej do  $R_0$ .

Wartości parametrów  $B$  i  $R_0$  dla wybranych wiązań zostały przedstawione w Tabeli 6. Pochodzą one z repozytorium znajdującego się na stronie Międzynarodowej Unii Krystalograficznej, gdzie stabelaryzowane zostało ponad 1700 parametrów dla różnych typów wiązań wraz z odnośnikami literaturowymi.<sup>146</sup>

Tabela 6. Zestawienie parametrów  $B$  i  $R_0$  dla różnych typów wiązań.<sup>145</sup>

| Wiązanie                        | $B \text{ (\AA)}$ | $R_0 \text{ (\AA)}$ |
|---------------------------------|-------------------|---------------------|
| $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-O}$ | 0,37              | 1,842               |
| $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-F}$ | 0,37              | 1,80                |
| $\text{S}^{\text{IV}}\text{-O}$ | 0,37              | 1,644               |
| $\text{S}^{\text{VI}}\text{-O}$ | 0,37              | 1,624               |

Należy zaznaczyć, że wartość  $R_0$  dla pary  $\text{Ag(II)-O}$  nie została wyznaczona ze względu na brak znajomości struktur zawierających takie wiązanie. Autor niniejszej pracy na podstawie wyników dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  (Rozdział 12.2) i  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  (Rozdział 12.6)\* określił tę wartość jako bliską  $1,80 \text{ \AA}$  przy  $B = 0,37 \text{ \AA}$ . Wartość ta daje dobre wyniki także dla struktury  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . Jednak jej dokładne wyznaczenie wymaga rozszerzenia bazy struktur krystalicznych znanych soli tlenkowych srebra (II). Na potrzeby obliczania parametru  $BVS$  dla  $\text{Ag(II)}$  w solach tlenkowych będących przedmiotem niniejszych badań przyjęto ww. wartość.

\* Struktury te zostały wybrane ze względu na bardzo dobrą jakość danych dyfrakcyjnych.

### 8.3. Podstawy magnetochemii

W atomie elektrony nieustannie poruszają się wokół jądra. Analogicznie jak w pętli z prądem ruch ten generuje moment magnetyczny  $\mathbf{m}_L$ , który związany jest z orbitalnym momentem pędu  $\mathbf{l}$ :

$$\mathbf{m}_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{l} \quad (27)$$

przy czym rzut  $\mathbf{m}_L$  na wyróżniony kierunek zgodny z osią  $z$  wynosi:

$$m_{L,z} = \mu_B m_l \quad (28)$$

gdzie  $m_l$  oznacza poboczną liczbę kwantową, natomiast  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  jest magnetonem Bohra.

Oprócz momentu orbitalnego, elektron posiada również spinowy moment magnetyczny  $\mathbf{m}_s$ :

$$\mathbf{m}_s = -\frac{e}{m_e} \mathbf{s} \quad (29)$$

natomiast jego rzut na wyróżnioną oś ma wartość

$$m_{s,z} = g\mu_B m_s \quad (30)$$

gdzie  $m_s$  oznacza kwantową liczbę spinową równą  $\frac{1}{2}$  lub  $-\frac{1}{2}$  zaś  $g$  jest spektroskopowym czynnikiem rozszczepienia i dla swobodnego elektronu  $g \approx 2,0023$ .

Wypadkowy moment magnetyczny wynika z obu ww. wkładów, jednak sprzężenie między momentem spinowym a orbitalnym ma różną wartość w zależności od rozpatrywanego atomu czy też jonu. Dla atomów lekkich najpierw następuje sprzężenie momentów orbitalnych wypadkowy moment orbitalny  $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$  oraz momentów spinowych tworzących wypadkowy moment spinowy  $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ . Wówczas  $\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}|, \dots, |\mathbf{L} + \mathbf{S}|$ . W przypadku metali bloku 3d często obserwuje się wygaszenie momentu orbitalnego i wypadkowy moment magnetyczny pochodzi jedynie od wypadkowego spinu niesparowanych elektronów.

W próbce znajdującej się w zewnętrznym polu magnetycznym  $\mathbf{H}$  indukuje się tzw. magnetyzację, czyli pochodzące od samej próbki pole proporcjonalne do  $\mathbf{H}$  (zależność ta jest liniowa dla małych pól). Współczynnik proporcjonalności nazywa się podatnością magnetyczną,  $\chi$ :

$$\chi_v = \frac{M}{H} \quad (31)$$



Objętościowa podatność magnetyczna,  $\chi_v$ , jest wielkością bezwymiarową. W przypadku odnoszenia się podatności magnetycznej do mola substancji mówi się o molowej podatności magnetycznej,  $\chi_M$ , której wymiarem w układzie CGS\* jest  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . W niniejszej pracy w opisie właściwości magnetycznych badanych związków  $\chi$  oznaczać będzie  $\chi_M$  i będzie wyrażana w jednostkach z układu CGS. Należy zwrócić uwagę na oznaczenie „emu”, które w opisie molowej podatności magnetycznej oznacza  $\text{cm}^3$ , natomiast gdy odnosi się do momentu magnetycznego, oznacza  $\text{erg/G}$  ( $\text{erg}$  – jednostka energii w układzie CGS,  $10^{-7} \text{ J}$ ).

### 8.3.1. Diamagnetyzm

Sparowane elektrony znajdujące się na całkowicie zapełnionych orbitalach mają wypadkowy moment magnetyczny (zarówno spinowy jak i orbitalny) równy 0. Jednak obecność zewnętrznego pola magnetycznego indukuje niewielki moment magnetyczny o wektorze indukcji przeciwnym do wektora indukcji zewnętrznego pola.<sup>†</sup> Powoduje to zmniejszenie wektora natężenia pola magnetycznego wewnątrz materiału oraz jego powstanie niewielkiej siły dążącej do wypychania próbki z niejednorodnego pola magnetycznego. Wartości  $\chi_v$  są ujemne i zwykle rzędu  $-10^{-6}$ , co w większości przypadków czyni ten wkład zaniedbywalny na tle wielkości  $\chi_v$  dla paramagnetyków czy ferromagnetyków.

Ponieważ wkład diamagnetyczny do podatności magnetycznej dają wszystkie zapełnione orbitale, jego uwzględnienie jest konieczne w szczegółowej analizie danych magnetycznych, zwłaszcza dla substancji dających sygnał paramagnetyczny porównywalny z diamagnetycznym. Wygodną metodą jest użycie stałych Pascala na podatność diamagnetyczną poszczególnych atomów, cząsteczek lub wiązań.<sup>147</sup> Operacja ta jest uproszczona dzięki addytywności wkładów pochodzących od poszczególnych indywiduów oraz ich niezależności od temperatury.

Nadprzewodniki stanowią wyjątkową klasę diamagnetyków, ponieważ wykazują idealny diamagnetyzm ( $\chi_v = -1$ ). Tak duża wartość w porównaniu z innymi diamagnetykami powoduje, że siła wypychająca z pola magnetycznego jest bardzo duża. Skutkuje to efektem Meissnera-Ochsenfelda, co prowadzi np. do lewitacji nadprzewodnika nad magnesem. Wykorzystane zostało to w konstrukcji szybkich pociągów poruszających się na powstałej w ten sposób poduszce magnetycznej. Dzięki temu rozwiązaniu taki pojazd rozpędzono do szybkości  $581 \text{ km/h}$ .<sup>148</sup> Rekord prędkości konwencjonalnego pociągu szynowego jest o ok.  $6 \text{ km/h}$  niższy i wynosi  $574,8 \text{ km/h}$ .<sup>149</sup>

---

\* W badaniach dotyczących magnetyzmu często stosuje się jednostki z układu CGS i z tego powodu stosowane są także w niniejszej pracy.

<sup>†</sup> Zjawisko to opisywane jest jako wynik tzw. precesji Larmora.

### 8.3.2. Paramagnetyzm

W przypadku gdy badany związek zawiera nieoddziałujące ze sobą niesparowane elektrony, gdy  $\mathbf{H} = 0$  wypadkowa magnetyzacja próbki wynosi 0. Jednak jeżeli znajdzie się ona w zewnętrznym polu, nastąpi częściowe uporządkowanie spinów skutkujące w niezerowym wypadkowym momencie magnetycznym. Podatność magnetyczna próbki jest opisywana przez prawo Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (32)$$

przy czym stała Curie  $C = \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2}{3k_B} g^2 J(J+1)$ . Niekiedy wprowadza się pojęcie efektywnego momentu magnetycznego  $\mu_{eff}$  jako  $\mu_{eff} = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$ . W przypadku gdy orbitalny moment pędu jest wygaszony,  $\mu_{eff} = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$ .

Istnieją także niemal niezależne od temperatury paramagnetyczne wkłady do magnetyzacji. Są to paramagnetyzm van Vlecka oraz paramagnetyzm Pauliego. Pierwszy wynika z mieszania nisko położonych stanów wzbudzonych i zwykle jest pomijalny. Drugi jest konsekwencją niewielkiej różnicy energii elektronów swobodnych w przewodniku metalicznym mających rzut spinu zgodny i przeciwny do przyłożonego pola. Skutkuje ona zmianą spinu elektronów o najwyższej energii i tym samym powstaniem wypadkowego momentu magnetycznego. Wielkość tego efektu jest około dwa rzędy wielkości mniejsza niż paramagnetyzm Curie.

### 8.3.3. Ferromagnetyzm i antyferromagnetyzm

Paramagnetyki, w których spiny nie są izolowane, lecz oddziałują ze sobą, mogą zaliczać się do kilku klas m.in.: ferromagnetyków, antyferromagnetyków i ferrimagnetyków. Największe znaczenie mają i zarazem najczęściej spotykane są substancje należące do dwóch pierwszych grup. Różnice pomiędzy różnymi rodzajami zachowań magnetycznych wynikają z wzajemnego ustawienia spinów. W przypadku ferromagnetyków spiny na najbliższej sąsiadujących centrach paramagnetycznych są skierowane zgodnie. Antyferromagnetyki posiadają dwie lub więcej podsieci spinów o przeciwnych zwrotach a wypadkowa wartość momentu magnetycznego bez przyłożenia zewnętrznego pola wynosi zawsze 0. Poniżej zostaną pokrótce przedstawione najważniejsze mechanizmy sprzęgania spinów oraz przykładowe zachowania substancji magnetycznych o różnej wymiarowości sprzężenia.

Hamiltonian oddziaływania magnetycznego dwóch spinów został zaproponowany przez Heisenberga jako:

$$\mathcal{H} = -J \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (33)$$

gdzie  $\mathcal{H}$  oznacza hamiltonian oddziaływania magnetycznego spinów a  $\hat{S}_1$  i  $\hat{S}_2$  są operatorami spinów.  $J$  ma wymiar energii i często jest wyrażana w eV. Po podzieleniu jej przez stałą Boltzmanna,  $k_B$ , ma wymiar temperatury i dlatego można spotkać wyrażenie jej w kelwinach. Jeżeli  $J < 0$ , wówczas sprzężenie jest antyferromagnetyczne, jeżeli natomiast  $J > 0$ , jest ono ferromagnetyczne. Hamiltonian oddziaływania magnetycznego jest niekiedy definiowany jako:

$$\mathcal{H} = -2J' \cdot \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (34)$$

Wówczas zachodzi  $2J' = J$ . W niniejszej pracy przyjęto pierwszą z przedstawionych tu konwencji.

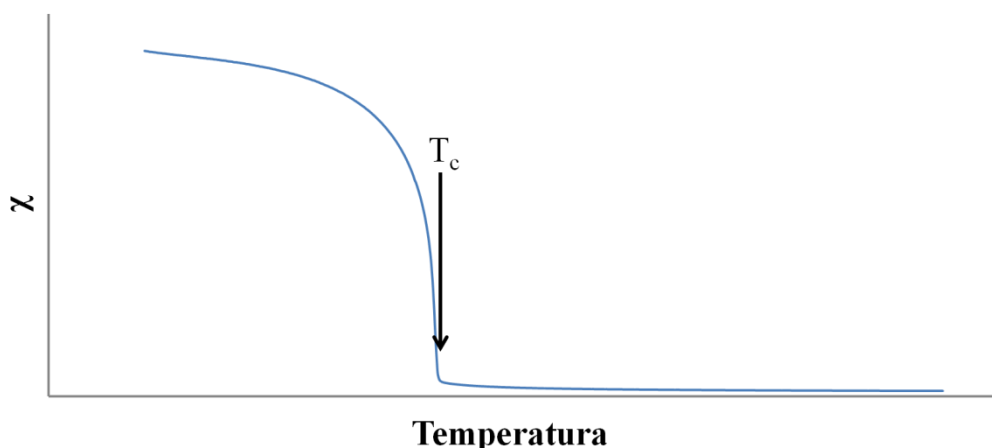
### 8.3.4. Ferromagnetyki

Zachowanie ferromagnetyków jest charakteryzowane przez temperaturę Curie,  $T_c$ . Poniżej tej temperatury następuje spontaniczne uporządkowanie spinów, nawet przy braku zewnętrznego pola magnetycznego.

Powyżej temperatury Curie ferromagnetyk staje się paramagnetykiem a jego podatność magnetyczna jest dobrze opisywana poprzez prawo Curie-Weissa:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (35)$$

gdzie dla zakresu temperatur  $T \gg T_c$  stała Weissa,  $\Theta$ , ma wartość nieco większą do  $T_c$ . Poniżej gwałtownego wzrostu magnetyzacji na skutek spontanicznego uporządkowania spinów podatność magnetyczna rośnie powoli, asymptotycznie dążąc do wartości odpowiadającej zgodnemu uporządkowaniu wszystkich spinów w próbce.



Rysunek 17. Zależność podatności magnetycznej ferromagnetyka od temperatury. Temperaturę Curie ( $T_c$ ) zaznaczono strzałką.

Zgrubne oszacowanie  $T_c$  można przeprowadzić na podstawie wykresu zależności  $\chi$  od  $T$ . Jednak dokładne wyznaczanie temperatury Curie jest zadaniem nietrywialnym i istnieje szereg metod mogących temu służyć. Można zastosować tu metodę wykorzystującą położenie maksimum drugiej pochodnej magnetyzacji ( $M$ ) po temperaturze, które odpowiada  $T_c$ .<sup>150</sup> Metoda ta wymaga jednak bardzo dobrej jakości danych, ponieważ na skutek różniczkowania szumy ulegają powiększeniu. Pewnym rozwiązaniem tego problemu jest uprzednie wygładzenie krzywej  $M(T)$ .

### 8.3.5. Antyferromagnetyki

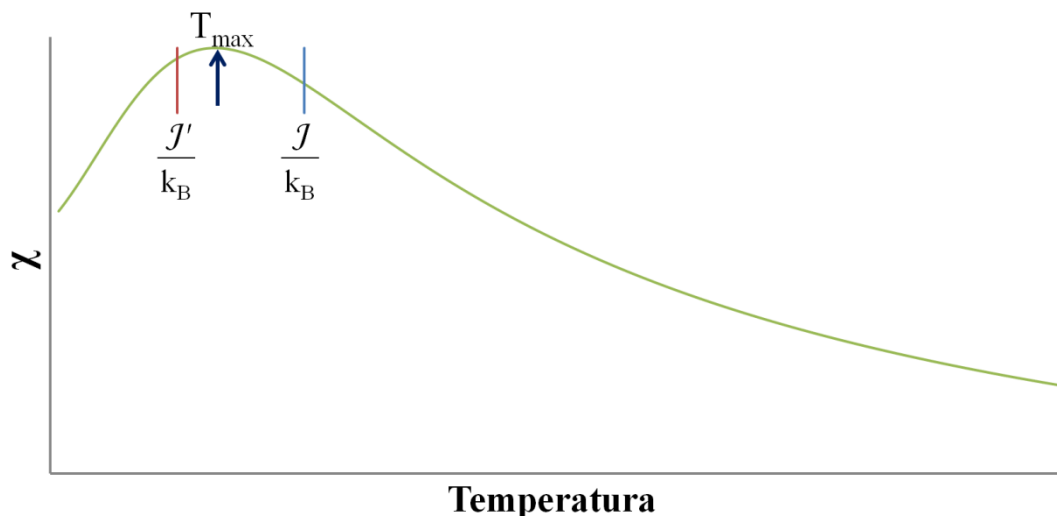
Wobec braku zewnętrznego pola magnetycznego, wypadkowa magnetyzacja antyferromagnetyka jest równa 0 w każdej temperaturze. Magnetyzacja antyferromagnetyka trójwymiarowego przy  $\mathbf{H} > 0$  jest krzywą posiadającą maksimum występującym nieco powyżej temperatury Néela,  $T_N$ , poniżej której następuje uporządkowanie magnetyczne danego materiału. Dla  $T > T_N$  materiał jest paramagnetykiem, który spełnia relację analogiczną do prawa Curie-Weissa, jednak ze stałą Weissa  $\Theta < 0$ .

W przypadku gdy w materiale występuje silne sprzężenie tylko w jednym lub dwóch wymiarach, wówczas podatność magnetyczna ma przebieg nieco inny niż dla antyferromagnetyka trójwymiarowego.

W przypadku izolowanego łańcucha, dla  $T > \frac{J}{4k_B}$  magnetyzacja jest dobrze opisywana modelem Bonnera-Fischera.<sup>151,152</sup> Zależność  $\chi$  w funkcji temperatury warunkuje wartość stałej sprzężenia  $J$  między sąsiednimi centrami paramagnetycznymi oraz czynnika  $g$  zgodnie z równaniem:<sup>153</sup>

$$\chi = \frac{N_A(g\mu_B)^2}{k_B T} \frac{0,25 + 0,14995x + 0,30094x^2}{1 + 1,9826x + 0,68854x^2 + 6,0626x^3} \quad (36)$$

gdzie  $x = \frac{|J|}{2k_B T}$ . Krzywa  $\chi(T)$  posiada szerokie maksimum, które wypada w temperaturze równej ok.  $0,78 J/k_B$ .



Rysunek 18. Przebieg krzywej podatności magnetycznej w funkcji temperatury wynikający z modelu Bonnera-Fishera.  $T_{\max}$  oznacza temperaturę, w której podatność osiąga maksimum. Na wykresie zaznaczono położenia wartości  $J/k_B$  i  $J'/k_B$ .

Kształt krzywej oddającej zachowanie dwuwymiarowego antyferromagnetyka jest zbliżony do tego na Rysunku 18, jednak obserwowany moment magnetyczny jest mniejszy co do wartości niż dla jednowymiarowego antyferromagnetyka. Dla jednowymiarowego antyferromagnetyka uporządkowanie istnieje tylko w 0 K.

### 8.3.6. Oddziaływanie spinów w izolatorach

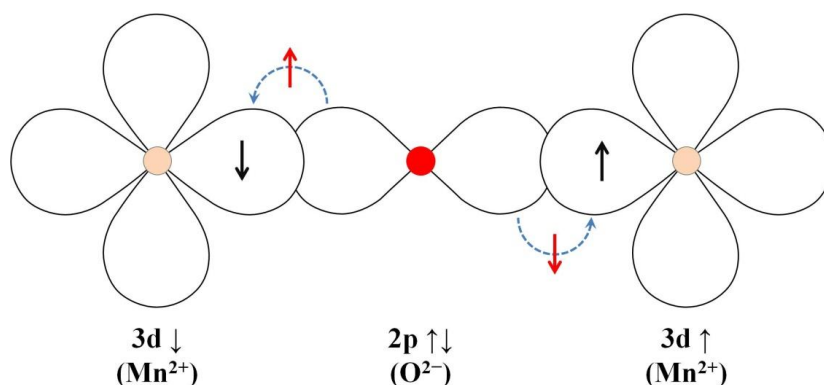
#### 8.3.6.1. Sprzężenie magnetyczne przez przestrzeń

Wzajemne oddziaływanie momentów magnetycznych może być przenoszone na wiele sposobów. Najprostszy z nich – dipolowe oddziaływanie przez przestrzeń – nie wnosi znacznego wkładu do struktury magnetycznej w wypadku występowania silnego oddziaływania wymiany, ponieważ jego energia jest na tyle niewielka, że temperatura uporządkowania jej odpowiadająca wynosi około 1 K. Jednak w przypadku gdy pozostałe oddziaływania magnetyczne są również bardzo słabe, konieczne może okazać się uwzględnienie tego wkładu, jak np. w  $\text{Na}_2\text{AgF}_4$ .<sup>38</sup>

#### 8.3.6.2. Nadwymiana

W tym mechanizmie wykorzystywane są orbitale niemetalu łączącego sąsiednie centra paramagnetyczne. Klasycznym przykładem jest tu antyferromagnetyczny MnO dla którego mechanizm tego oddziaływania został obrazowo przedstawiony na Rysunku 19 na podstawie pracy Andersona.<sup>154</sup> Orbitale 2p tlenu i 3d manganu częściowo się nakrywają. Część gęstości

elektronowej z orbitalu 2p tlenu może przejść na wolny orbital 3d jednego z jonów  $\text{Mn}^{2+}$ . Ze względu na zakaz Pauliego tylko ten elektron atomu tlenu, który ma spin przeciwny do tego na  $\text{Mn}^{2+}$  może przebywać na orbitalu 3d. Nadmiarowa gęstość elektronowa o spinie przeciwnym jest transferowana z tlenu na orbital 3d drugiego jonu  $\text{Mn}^{2+}$ . W konsekwencji najkorzystniejsza energetycznie jest konfiguracja, w której spiny na sąsiednich centrach paramagnetycznych są antyrównoległe, czyli tlenek jest antyferromagnetykiem. Opisane wyżej schematyczne wyjaśnienie jest tylko poglądowym zobrazowaniem problemu i nie daje się go zastosować do bardziej złożonych przypadków.



Rysunek 19. Schemat mechanizmu nadwymiany dla  $\text{MnO}$ . Najniższa energetycznie konfiguracja wynika z korzystnego oddziaływania obu spinów elektronów orbitalu 2p anionu tlenkowego oraz niesparowanych elektronów na orbitalach 3d manganu.

### 8.3.6.3. Wymiana antysymetryczna (oddziaływanie Działoszyńskiego-Moriya)

Jest to oddziaływanie spinów mogące ujawnić się w związkach, w których główna oś symetrii jest prostopadła do osi antyferromagnetycznej, tj. kierunku wzdłuż którego ustawione są uporządkowane spiny. Jego hamiltonian przedstawia się następująco:

$$\mathcal{H} = -\mathcal{D} \cdot (\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j) \quad (37)$$

gdzie  $\mathcal{D}$  jest wektorem leżącym wzdłuż osi o najwyższej symetrii.

Konsekwencją tego oddziaływania jest odchylenie spinów od ich równoległości (tzw. „spin canting”). Z tego powodu niektóre antyferromagnetyki uzyskują nieznaczny wypadkowy moment ferromagnetyczny. Należą do nich m.in.  $\text{AgF}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{MnF}_2$ .

### 8.3.7. Reguły Goodenougha-Kanamoriego-Andersona

Przewidzenie sprzężenia magnetycznego danego związku na podstawie jego struktury krystalicznej jest zadaniem trudnym i wymagającym obliczeń kwantowomechanicznych. W przypadku mechanizmu podwójnej wymiany występującej w izolatorach, istnieją półempiryczne reguły Goodenougha-Kanamoriego-Andersona pozwalające określić

spodziewany charakter sprzężenia magnetycznego. Brzmiały one następująco (dla materiałów tlenkowych):

- 1) W przypadku kiedy dwa kationy mają pętle pojedynczo obsadzonych orbitali skierowane ku sobie i dają dużą wartość całki nakrywania z orbitalami p tlenu, wówczas sprzężenie jest silne i antyferromagnetyczne ( $J < 0$ ). Ma to miejsce jeżeli kąt M-O-M jest pomiędzy  $120^\circ$  a  $180^\circ$ .
- 2) Gdy całka nakrywania pojedynczo obsadzonych orbitali dwóch kationów jest równa zero ze względu na symetrię, sprzężenie jest wówczas relatywnie słabe i ferromagnetyczne. Ma to miejsce gdy kąt M-O-M jest bliski lub równy  $90^\circ$ .
- 3) Gdy pojedynczo obsadzony orbital jednego kationu nakrywa się z pustym lub podwójnie obsadzonym orbitalem takiego samego typu drugiego kationu, wówczas wymiana jest słaba i ferromagnetyczna.

## **8.4. Termochemia i analiza termiczna**

Do metod o bardzo dużym znaczeniu dla charakterystyki i zrozumienia zachowania związków należą metody analizy termicznej. Ogólnie rzecz ujmując badają one zachowanie próbki w funkcji temperatury.

### **8.4.1. Termograwimetria (TGA)**

Najbardziej podstawową formą analizy termicznej jest termograwimetria (TGA). Polega ona na obserwacji masy próbki dla zadanego przebiegu temperatury. Pomiar przeprowadzany jest w piecu ze zintegrowaną wagą, przez który, poza pomiarami w warunkach próżni, przepływa gaz płuczący o strumieniu zwykle skierowanym wzdłuż osi wagi. Na wadze znajduje się naczynko pomiarowe, które w zależności od zastosowania może być wykonane z różnych materiałów. Najczęściej używane są naczynka wykonane z  $Al_2O_3$ , które wykazują dobrą odporność chemiczną i przydatność do  $2000^\circ C$ , przy jednoczesnym dobrym przewodnictwie cieplnym. Dostępne są także te z innych materiałów tlenkowych, jak  $ZrO_2$ , czy też szkło. Zarejestrowana krzywa zależności masy od temperatury jest nazywana krzywą TG.

Na wskazania wagi mają wpływ wszystkie siły działające na nośnik próbki oraz naczynko pomiarowe. Siłę wypadkową,  $F_{wyp}$ , można zapisać jako:

$$F_{wyp} = F_p + F_N + F_W + F_A \quad (38)$$

gdzie:

$F_p$  – ciężar próbki,  $F_p = m_p(T) \cdot g$ ;  $m_p$  – masa próbki,

$F_N$  – ciężar naczynka i nośnika,  $F_N = m_N \cdot g$  ;  $g$  – tu oznacza przyspieszenie ziemskie,  $m_N$  – masa naczynka,

$F_W$  – siła wyporności,  $F_W = -[V_p(T) + V_N] \cdot d_g(T) \cdot g$  ;  $d_g$  – gęstość gazu nośnego,  $V_p$ ,  $V_N$  – objętości odpowiednio próbki i naczynka,

$F_A$  – siła aerodynamiczna,  $F_A = f(T, D_N, D_g)$  ;  $D_N$  – parametry geometryczne nośnika i naczynka,  $D_g$  – parametry przepływu gazu przez komorę pomiarową pieca (szybkość, kierunek).

W celu wyekstrahowania  $F_p(T)$ , czyli *de facto*  $m_p(T)$ , należy określić pozostałe składowe  $F_{wyp}$  poprzez wykonanie pomiaru korekcyjnego dla pustego naczynka. Jego parametry muszą być identyczne jak te zastosowane w pomiarze właściwym. Takie podejście pozostawia jedynie błąd w postaci wykluczenia składowej siły wyporności próbki. Zwykle można ten człon pominąć, ponieważ najczęściej stosuje się bardzo nieduże ilości substancji do wykonania pomiaru. W celu uwzględnienia tego czynnika, pomiar korekcyjny powinien zostać przeprowadzony z substancją niewykazującą żadnych zmian masy w stosowanym zakresie temperatury. Jej objętość powinna być jak najbardziej zbliżona do objętości właściwej próbki.

Przebieg temperatury podczas pomiaru jest najczęściej liniowy, chociaż możliwe jest wprowadzanie etapów izotermicznych a także stosowanie programów temperaturowych zależnych od zachowania próbki stosowanych np. w celu utrzymania stałego spadku masy. Transport ciepła z pieca do próbki odbywa się albo poprzez promieniowanie, co zaczyna odgrywać znaczącą rolę dopiero powyżej 400°C, albo poprzez przewodnictwo cieplne gazu nośnego. Z tego względu najlepszym gazem obojętnym jest hel (przewodność cieplna w 27°C  $1,52 \cdot 10^{-1} \text{ W/K} \cdot \text{m}^3$ ). Użycie argonu (przewodność cieplna w 27°C  $1,77 \cdot 10^{-2} \text{ W/K} \cdot \text{m}^3$ ) nie pozwala na szybkie zmiany temperatury w trakcie badania. Oczywiście istotna jest tu pojemność cieplna oraz przewodnictwo cieplne zarówno nośnika, jak i naczynka pomiarowego. W celu utrzymania równomiernego rozkładu temperatury w badanej substancji ważne jest także używanie możliwie niedużej ilości próbki, która będzie tworzyć tylko jednolicie cienką warstwę przy dnie naczynia.

Szybkość ogrzewania może mieć znaczny wpływ na zarejestrowaną krzywą TG. Szybkie zmiany temperatury nie pozwalają na separację procesów zachodzących w zbliżonych temperaturach. Objawia się to nałożeniem ubytków masy w każdym z procesów, co utrudnia dokładne określenie spadku masy w każdym z etapów. Zbyt wolne zmiany temperatury wprowadzają niebezpieczeństwo zakłócenia wyników pomiaru przez takie zjawiska jak samoistny dryf wskazania wagi, zmiana warunków atmosferycznych, w tym ciśnienia atmosferycznego, które bezpośrednio wpływają na wskazania masy, a także reakcję wtórną gazów wydzielanych w zachodzących w próbce procesach, co może wpływać znacząco na obserwowany ubytek masy. W praktyce najczęściej stosuje się szybkości zmiany temperatury rzędu 1–20 K/min.



#### **8.4.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)**

Badanie efektów cieplnych obecnie jest często realizowane z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC – ang. *differential scanning calorimetry*). Polega ona na pomiarze różnicy strumieni ciepła docierających do próbki badanej i próbki. Jest to technika zbliżona do różnicowej analizy termicznej (DTA – ang. *differential thermal analysis*), w której przy jednakowym strumieniu ciepła do próbki i naczynka odniesienia mierzona jest różnica ich temperatur.

W technice DSC naczynko pomiarowe zawierające badaną próbkę oraz naczynko referencyjne najczęściej znajdują się na identycznych płytkach grzejnych zaopatrzonych w termopary. Warunki termiczne (temperatura, przepływ gazu płuczącego) w pobliżu naczynek muszą być jak najbardziej zbliżone. Jeżeli w trakcie pomiaru badana substancja ulega procesowi egzoenergetycznemu, temperatura naczynka pomiarowego, w stosunku do temperatury naczynka odniesienia, wzrośnie. Wówczas aparatura będzie dążyła do ogrzania naczynka referencyjnego w celu wyrównania ich temperatur. Na podstawie znajomości natężenia prądu przepuszczonego przez grzałkę można obliczyć wartość ciepła, jakie zostało doprowadzone do naczynka referencyjnego, które z kolei jest równe ciepłu, jakie zostało wydzielone w trakcie zachodzącej w badanej próbce przemiany. Można prowadzić pomiary DSC używając odpowiednio wykalibrowanych nośników bezpośrednio mierzących strumień ciepła docierający do naczynek pomiarowych (pomiar odbywa się z użyciem termopar).

Ze względu na zawsze istniejące drobne różnice w warunkach panujących w obrębie obu naczynek, podobnie jak w przypadku pomiarów termogravimetrycznych, należy wykonać pomiar referencyjny dla pustego naczynka pomiarowego. W technice DSC kluczowe jest zapewnienie dobrego kontaktu termicznego próbki z naczynkiem. Może być to realizowane przez umieszczenie cienkiej warstwy badanej substancji na dnie naczynka pomiarowego.

#### **8.4.3. Pomiary sprzężone TGA-DSC-EGA**

Obecnie coraz częściej spotyka się zintegrowane przyrządy pozwalające na jednoczesny pomiar spadku masy, efektów cieplnych a także analizę składu gazów wydzielonych w trakcie badanych procesów. Ta ostatnia funkcja określa się zbiorczo mianem EGA (ang. *evolved gas analysis*). W ramach tej metody mogą być zastosowane różne metody analizy gazów, w szczególności spektroskopia w podczerwieni (IR), spektroskopia mas (MS) a także chromatografia gazowa (GC). W przypadku badania procesów przebiegających w związkach nieorganicznych cennych danych dostarcza spektrometria mas. Dzięki niej możliwe jest wyznaczenie masy cząsteczkowej związków gazowych emitowanych przez próbkę w trakcie pomiaru i na tej podstawie określenie ich tożsamości.

Jednoczesne zastosowanie technik TG-DSC-MS okazuje się użytecznym narzędziem w badaniu nowych związków. Na podstawie pików na krzywej DSC możliwa jest identyfikacja związków powstających w trakcie ogrzewania, o ile ulegają przemianom w dobrze zdefiniowanych temperaturach znajdujących się w zakresie przeprowadzania pomiaru. Przykładem może być przemiana fazowa  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , która zachodzi w temperaturze  $412^\circ\text{C}$ <sup>155</sup>– $430^\circ\text{C}$ .<sup>156</sup> Obecność endotermicznego pików blisko tej temperatury w analizie substancji mogących rozkładać się do  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  świadczy o obecności tej soli srebra (I).

Dodatkowo, dzięki ubytkowi masy z krzywej TG oraz informacji jakie gazy są wydzielane (na podstawie danych ze spektrometru mas), możliwe jest oszacowanie składu wyjściowej próbki oraz ewentualnych pośrednich produktów rozkładu.

#### 8.4.4. Wyznaczanie energii aktywacji procesów na podstawie danych TGA i DSC

Niekiedy istotne okazuje się poznanie kinetyki zachodzących w danej substancji procesów. W sensie ścisłym oznacza to znalezienie modelu kinetycznego opisującego zachowanie próbki. Jednak najczęściej istotne jest jedynie określenie energii aktywacji procesu ( $E_{akt}$ ). W tym celu wypracowano wiele technik korzystających z konkretnych punktów na krzywej DSC czy też DTG, tj. pochodnej krzywej TG.

Najczęściej stosowanym podejściem jest metoda Kissingera,<sup>157</sup> której podstawą jest równanie:

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E_{akt}}{R} \quad (39)$$

z którego wynika, że:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E_{akt}}{RT_m} + const. \quad (40)$$

gdzie  $\beta$  oznacza szybkość zmiany temperatury (w K/min),  $T_m$  (wyrażone w K) oznacza temperaturę pików na krzywej DSC lub DTG. Współczynnik kierunkowy regresji liniowej zależności  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  od  $\frac{1}{T_m}$  jest równy  $-\frac{E_{akt}}{R}$ . W przypadku analizy zależności  $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$  od  $\frac{1}{T_m}$  należy pamiętać, że wyznaczony współczynnik kierunkowy jest równy  $\frac{E_{akt}}{R}$ .

Jak wynika z analizy metody, błąd metody rośnie wraz ze wzrostem  $\beta$  oraz różnicy między kolejnymi szybkościami ogrzewania.<sup>158</sup> Ponieważ bardzo wolne zmiany temperatury bardzo wydłużają zachodzące procesy, otrzymana krzywa DSC ma bardzo małą zmienność, natomiast krzywa TGA może wykazywać niestabilności, np. ze względu na wtórne reakcje gazów poreakcyjnych. Najczęściej stosowane są szybkości rzędu 1–20 K/min.

Istotnym ograniczeniem metody Kissingera jest wyznaczenie wartości uśrednionej energii aktywacji. Jeżeli  $E_{akt}$  zmienia się znacznie wraz z temperaturą, lub na badany proces nakłada się inny, wówczas wyznaczona wysokość bariery energetycznej procesu będzie znacznie odbiegać od poprawnej wartości. Ponadto, wyniki tej analizy nie pozwalają określić czy badana przemiana jest jedno- czy wieloetapowa.

Istnieje grupa metod – tzw. metody izokonwersyjne – wykorzystująca wartości temperatury dla określonego stopnia przemiany a nie na położenie pików czy też punktów przecięcia krzywych rejestrowanych w trakcie pomiarów. Spośród nich dobre wyniki dają m.in. metody Coatsa-Redferna<sup>159</sup> i Friedmana.<sup>159</sup>

Metoda Coatsa-Redferna opiera się na równaniu przypominającym równanie używane do analizy metodą Kissingera:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = const. - \frac{E_{akt}}{RT_{\alpha,i}} \quad (41)$$

jednak  $T_{\alpha,i}$  jest to temperatura, w której układ osiągnął stopień konwersji  $\alpha$  przy szybkości ogrzewania  $\beta_i$  a nie temperaturą pików na krzywej DSC.

Friedman<sup>159</sup> zaproponował wykorzystanie zmodyfikowane równanie Arrheniusa:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_{akt}}{RT_{\alpha,i}} \quad (42)$$

gdzie  $f(\alpha)$  jest funkcją zależną od modelu kinetycznego opisującego reakcję i zależną tylko od  $\alpha$ .  $E_{akt}$  można wyznaczyć z nachylenia regresji liniowej zależności logarytmu szybkości reakcji dla stopnia konwersji  $\alpha$  od temperatury, w jakiej jest on osiągany. Istotną wadą tej metody jest stosowanie pochodnej krzywej eksperymentalnej, która często wykazuje duże zaszumienie a przez co daje niekonsystentne wyniki.

Metody izokonwersyjne stanowią uzupełnienie do metody Kissingera, ponieważ pozwalają na stwierdzenie, czy w trakcie procesu zmienia się energia aktywacji i czy jest to proces wielo- czy jednoetapowy.



# *Wyniki własne*

## Rozdział 9. Metodyka i aparatura badawcza

---

W niniejszym rozdziale opisano główne założenia konstrukcji aparatury do manipulowania agresywnymi i wrażliwymi na wilgoć odczynnikami wraz z zaakcentowaniem niektórych istotnych aspektów ich charakterystyki, które trzeba uwzględnić w pracy z nimi. Przedstawiono także opis aparatury pomiarowej używanej do charakteryzacji otrzymanych próbek z uwzględnieniem odpowiednich rozwiązań przystosowujących ją do operowania badanymi substancjami.

### *9.1. Manipulacja odczynnikami poza linią próżniową*

Istotny problem w opisanych niżej badaniach powodowała reaktywność wykorzystywanych związków. Sole srebra (II) a także odczynniki takie jak: kwas fluorosiarkowy i jego sole, kwas difluorofosforowy i jego sole, a także trójtlenek siarki czy bezwodnik kwasu difluorofosforowego reagują ze śladami wilgoci. Z tego powodu wszystkie operacje musiały być przeprowadzone w sposób uniemożliwiający ww. związkom kontakt z wilgocią atmosferyczną. W związku z tym większość reakcji prowadzono we fluoropolimerowej linii próżniowej oraz manipulowano odczynnikami w atmosferze gazu obojętnego zapewnionej przez komorę rękawicową MBraun labmaster dp wypełnioną argonem o typowej zawartości tlenu i wody poniżej 5 ppm\*. W skład jej wyposażenia wchodziła lodówka utrzymująca temperaturę  $-35^{\circ}\text{C}$ , waga o dokładności 1 mg a także płyta grzejna z elektroniczną kontrolą temperatury o maksymalnej temperaturze pracy równej  $300^{\circ}\text{C}$ .

Niektóre z używanych odczynników, jak np.  $\text{HSO}_3\text{F}$  czy  $\text{HF}$  wydzielający się w reakcji  $\text{AgF}_2$  z kwasami reagują ze szkłem. W tej sytuacji wszystkie pojemniki mające kontakt z tymi związkami musiały być wykonane z fluoropolimerów. Ze względu na nieznaną reaktywność otrzymywanych soli względem szkła i standardowych pojemników wykonanych z takich tworzyw jak polietylen czy polipropylen, również wszystkie próbki były przechowywane w pojemnikach z inertnych fluoropolimerów. Zastosowanie znalazły tu następujące materiały: PTFE (politetrafluoroetylen, Teflon®), FEP (fluoryzowany etylen-propylen) oraz Kel-F® (poli(chlorotrifluoroetan), PCTFE). Do operowania  $\text{SO}_3$  używano PTFE, FEP lub narzędzi metalowych pokrytych niklem.

---

\* Stężenie tlenu wahało się od  $< 0,1$  ppm do nawet 17 ppm, w zależności od stanu kolumn oczyszczających atmosferę w komorze. Z punktu widzenia reaktywności próbek, najistotniejszy jest tu niski poziom  $\text{H}_2\text{O}$ , który był zawsze poniżej 5 ppm.

## 9.2. Charakterystyka stosowanych fluoropolimerów

Fluoropolimery ze względu na wyjątkowe właściwości, jak m.in. odporność chemiczną czy stabilność termiczną stanowią istotną gałąź przemysłu oraz znajdują szerokie zastosowanie w laboratoriach badawczych. Właściwości te wynikają z obecności fluoru w łańcuchach polimeru. Tworzy on bardzo silne wiązanie C-F, o energii 485 kJ/mol. Ponadto, atomy fluoru ze względu na swój większy rozmiar w porównaniu do atomów wodoru sterycznie osłaniają dostęp do wiązań C-F oraz słabszych wiązań C-C.

W badaniach opisanych w niniejszej pracy wykorzystywane były szczególnie dwa perfluoropolimery: politetrafluoroetylen (PTFE, Teflon<sup>®</sup>) oraz fluorowany etylen-propylen (FEP) będący kopolimerem tetrafluoroetylenu i heksafluoropropyleny. Razem z perfluoroalkoksypolimerami stanowią one grupę najbardziej inertnych tworzyw sztucznych. Reagują tylko z metalami alkalicznymi (w szczególności stopionymi lub rozpuszczonymi w amoniaku), w pewnych warunkach także magnezem, oraz niektórymi utleniaczami: ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub>, OF<sub>2</sub> oraz gorącym, sprężonym fluorem. W wysokich temperaturach, zbliżonych do maksymalnej temperatury pracy ciągłej (patrz Tabela 7) ulegają one reakcjom z 80% wodnymi roztworami NaOH lub KOH, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, AlCl<sub>3</sub>, niektórymi aminami i iminami.<sup>160</sup>

Ze względu na różną strukturę łańcucha polimerowego, właściwości fizyczne PTFE i FEP są zróżnicowane. Obecność rozgałęzionego łańcucha węglowego w FEP powoduje obniżenie stopnia krystaliczności (z ok. 98% dla PTFE do 40–50% dla FEP), obniżenie temperatury pracy ciągłej (z 260°C do 200°C), temperatury topnienia (z 327°C do 265°C), drastyczne obniżenie lepkości a także wzrost przezroczystości.<sup>160</sup> Dzięki dużo niższej lepkości, stopiony FEP jest podatny na obróbkę plastyczną i w przeciwieństwie do PTFE można go stosunkowo łatwo zgrzewać oraz formować. Do zgrzewania wymagana jest temperatura około 425°C, natomiast do formowania wystarczą już temperatury rzędu 200°C. W celu ich osiągnięcia w niniejszej pracy stosowano zarówno opalarkę z elektroniczną kontrolą temperatury, jak i płomień palnika. Drugie rozwiązanie pozwala na szybsze osiągnięcie żądanej temperatury, jednak jej kontrola jest znacznie utrudniona, co może skutkować rozkładem lub spalaniem niewielkiej ilości fluoropolimeru. W procesach tych wydzielają się m.in. HF, COF<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>,<sup>161</sup> które wykazują działanie toksyczne, zatem ze względów bezpieczeństwa operacje te należy wykonywać pod wyciągiem. Dotyczy to używania zarówno elektrycznych źródeł ciepła, jak i palnika. W trakcie ogrzewania przy pomocy opalarki żądana temperatura zostaje osiągnięta dużo później niż w przypadku użycia płomienia. Powoduje to wydłużenie czasu przez jaki FEP ma temperaturę powodującą jego powolny rozkład (powyżej 350°C<sup>161</sup>), co zwiększa ilość wydzielonych szkodliwych gazów.

Istotne w procesie obróbki termicznej jest równomierne ogrzanie całej powierzchni, jaka ma być przetworzona. Osiągnięcie odpowiedniej temperatury do stapiania FEP jest sygnalizowane przez nagły wzrost jego przezroczystości. Z racji możliwości łatwego

formowania FEP, był to główny materiał, z którego wykonano aparaturę do prowadzenia opisanych niżej badań nad solami srebra (II).

Ciśnienie robocze reaktorów wykonanych z fluoryzowanego etylenu-propyleny silnie zależy od temperatury pracy. Wraz ze wzrostem temperatury lepkość polimeru maleje, co zmniejsza maksymalne nadciśnienie jakie jest w stanie wytrzymać dany układ. Przykładowo dla rurek o średnicach wewnętrznych/zewnętrznych równych 4/6 mm i 16/19 mm maksymalne ciśnienie w ich wnętrzu wynosi odpowiednio 27 bar i 20 bar w 30°C oraz 11 bar i 8 bar w 150°C. Podwyższona temperatura może także spowodować znaczne osłabienie zgrzewu na dnie reaktora, co może spowodować jego rozszczelnienie nawet bez wewnętrznego nadciśnienia. Z tego względu w pracach unikano wystawiania zgrzewanego FEP na temperatury powyżej 100°C. W celu zastosowania wyższych temperatur można użyć reaktorów wydrążonych z pojedynczego bloku PTFE, co podwyższa temperaturę pracy do 260°C przy braku różnicy ciśnień wewnątrz i na zewnątrz pojemnika.

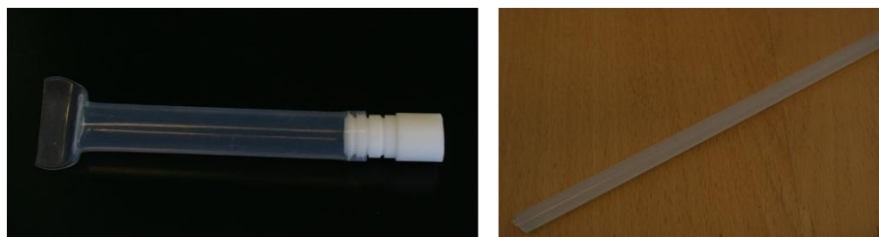
*Tabela 7. Zestawienie wybranych właściwości fizycznych dla FEP i PTFE.<sup>160</sup>*

|                                      | FEP                              | PTFE                               |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Temperatura topnienia                | 265°C                            | 327°C                              |
| Maksymalna temperatura pracy ciągłej | 200°C                            | 260°C                              |
| Lepkość w 380°C (puaz)               | 10 <sup>4</sup> –10 <sup>5</sup> | 10 <sup>11</sup> –10 <sup>12</sup> |
| Poziom krystaliczności (%)           | 40–50                            | 92–98                              |

Trzecim wykorzystywanym w opisanych niżej badaniach fluoropolimerem był Kel-F<sup>®</sup> (poli-chlorotrifluoroetylen, PCTFE). Różni się on od PTFE obecnością jednego atomu chloru w miejscu atomu fluoru w każdej jednostce C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. Ze względu na to, że wiązanie C-Cl jest słabsze w stosunku do C-F, wykazuje on mniejszą odporność chemiczną niż PTFE i FEP. Nie nadaje się do pracy z odczynnikami takimi jak: CCl<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, furfural, etylenodiamina czy fluor.<sup>162</sup> Jednak wykazuje odporność na silne kwasy, m.in. bezwodny HF, HSO<sub>3</sub>F czy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Jego zaletą w stosunku do PTFE jest, podobnie jak w przypadku FEP, przezroczystość. Ponadto przewyższa zarówno PTFE jak i FEP w wytrzymałości mechanicznej, co pozwala na łatwiejszą obróbkę skrawaniem oraz wytwarzanie z niego bardziej obciążonych mechanicznie elementów aparatury chemicznej. Istotną wadą jest z kolei bardzo wysoka cena (około 100 razy wyższa niż PTFE) i ograniczona dostępność.

Przykładowe elementy wykonane z wyżej opisanych fluoropolimerów zostały przedstawione na Rysunku 20.



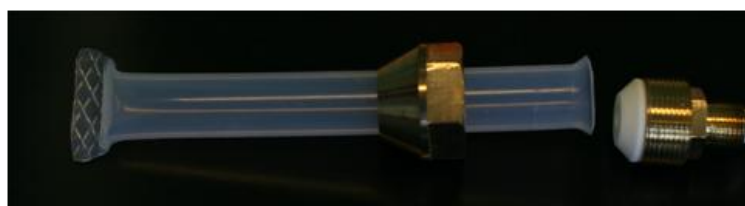


Rysunek 20. Lewe zdjęcie: reaktor wykonany z rury FEP zatopionej z jednej strony. Korek z PTFE; Prawe zdjęcie: przęt z PCTFE – przezroczystość dużo gorsza niż w przypadku FEP, ale zdecydowanie lepsza niż dla PTFE.

### 9.3. Fluoropolimerowa linia próżniowa

Do przeprowadzenia większości reakcji używana była fluoropolimerowa linia próżniowa wykonana głównie z FEP i PTFE. Elementy takie jak: korpusy zaworów i złączek czy też wkłady do trójników zostały wykonane z PTFE, natomiast FEP stanowił podstawę konstrukcji reaktorów jak i przewodów łączących poszczególne elementy. Z Kel-F<sup>®</sup> były wykonane korpusy i igły niektórych zaworów. Elementy były łączone poprzez silne ściśnięcie płaskich powierzchni, które zapewnione było poprzez stosowanie metalowych obudów i odpowiednio profilowanych nakrętek. Dzięki miękkości fluoropolimerów połączenie takie było szczelne.

Konstrukcja zapewniająca możliwość ściśnięcia dwóch powierzchni plastiku przy pomocy zewnętrznych nakrętek opiera się na rozszerzeniu zakończenia rurki w kielich. Nałożona wówczas poniżej nakrętka ze stożkową powierzchnią w miarę dokręcania powoduje dociśnięcie FEP do stożkowej powierzchni elementu z PTFE lub Kel-F<sup>®</sup>. Na Rysunku 21 przedstawione jest zdjęcie reaktora oraz złączki z wkładem Teflonowym<sup>®</sup>, na którym widać wyżej opisane cechy charakterystyczne dla tego typu połączenia. Warto wspomnieć, że taka konstrukcja złączy stosowana była także przez NASA w konstruowaniu linii do pracy z gazowym i ciekłym fluorem.<sup>163</sup>



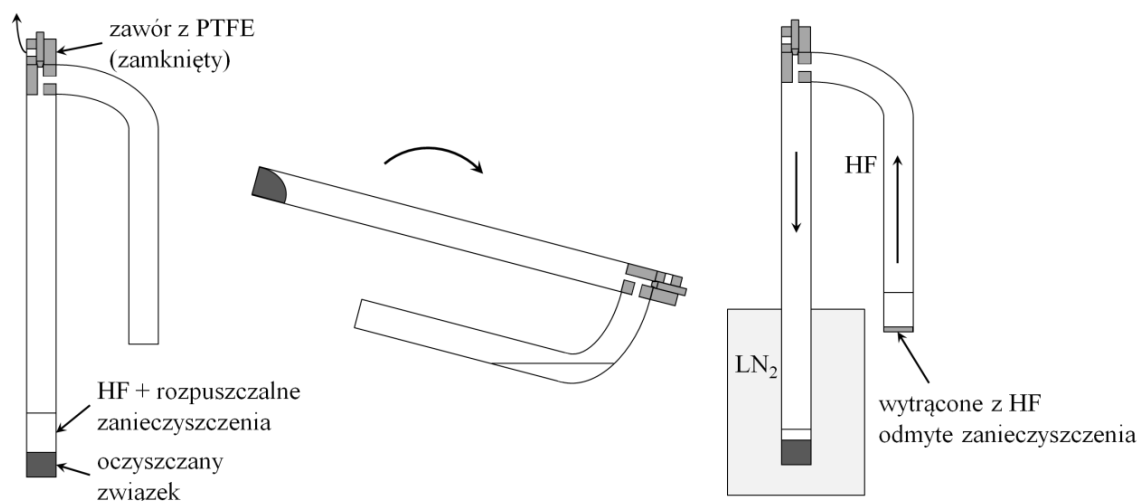
Rysunek 21. Reaktor wykonany z FEP razem ze złączką z PTFE i brązowymi elementami łącznymi.

Kluczowe dla szczelności aparatury są: wykonanie szczelnego zatopienia dna reaktora, wytworzenie równego kielicha oraz skręcenie reaktora z wnętrzem przejściówki odpowiednim momentem siły. Użycie zbyt dużego momentu siły może spowodować uszkodzenie elementów polimerowych. Nieodpowiednie wykonanie zgrzewu może skutkować nagłym rozszczelnieniem reaktora w trakcie prowadzenia syntezy, zwłaszcza w momencie powstania znacznego ciśnienia wewnątrz aparatury.

W celu pomiaru ciśnienia w układzie stosowane były manometry (Ashcroft lub Helicoid) z rurką Bourdona wykonaną z Monelu 400 (stop ok. 65% niklu i ok. 30% miedzi oraz dodatków żelaza i manganu). Zapewniało to odpowiednią odporność chemiczną dla większości stosowanych odczynników (wyjątkiem jest tu  $\text{HNO}_3$ ).

Ze względu na brak odpowiedniej instalacji, niektóre operacje wykonywane były przez dr. Zorana Mazeja w Instytucie Jožefa Stefana w Lublanie. Instytut ten dysponuje rozbudowaną aparaturą, która umożliwia przeprowadzenie wszystkich wymaganych w tych badaniach operacji. Stanowi ona także pierwowzór reaktorów wykonanych w Laboratorium Nowych Materiałów Funkcjonalnych w Warszawie. Konieczność wykonywania części eksperymentów w Słowenii dotyczyła wszystkich przypadków, gdzie bezwodny HF (aHF) był używany jako rozpuszczalnik. Dzięki specjalnej konstrukcji reaktorów, możliwe było przemywanie tą cieczą próbek, zgodnie ze sposobem poglądowo przedstawionym na Rysunku 22.

do linii próżniowej



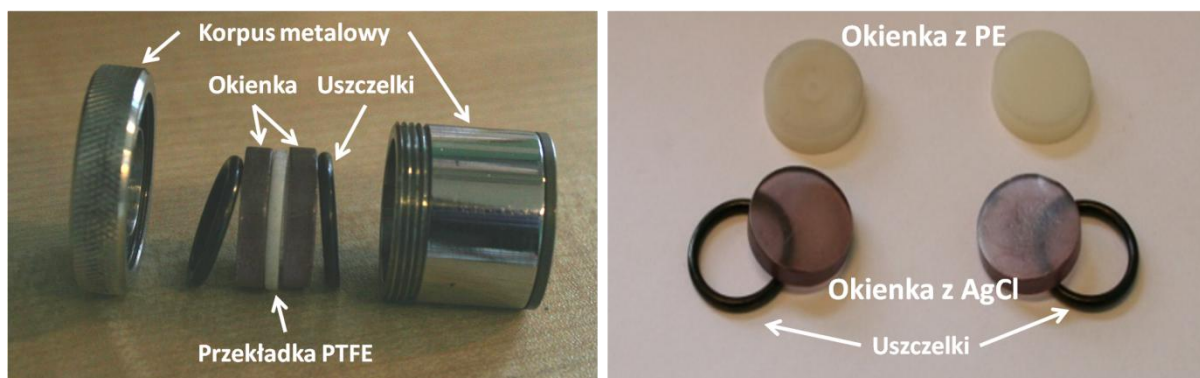
Rysunek 22. Schemat procedury odmywania zanieczyszczeń przy pomocy bezwodnego HF. Dzięki odpowiedniej konstrukcji aparatury możliwe było proste i wielokrotne odmywanie tą samą porcją kwasu. Przyspieszenie rozpuszczania zanieczyszczeń w aHF jest możliwe poprzez mieszanie zawiesiny.

Pierwsza porcja aHF jest kondensowana w reaktorze schłodzonym ciekłym azotem. Po ogrzaniu całości do temperatury pokojowej następuje mieszanie zawiesiny. Poprzez odpowiednie przechylenie całego układu można zdekantować roztwór nad osad bez przenoszenia go do wygiętej części układu. Czysty aHF jest zawracany nad oczyszczaną próbkę poprzez schłodzenie tej części aparatury w ciekłym azocie. Nielotne zanieczyszczenia rozpuszczone we fluorowodorze ulegają wytrąceniu i nie przechodzą do oczyszczanej próbki. Wielokrotne powtórzenie tej procedury pozwala na uzyskanie bardzo czystego produktu, o ile zanieczyszczenia są rozpuszczalne w aHF.

## 9.4. Aparatura do rejestracji widm oscylacyjnych

Do rejestracji widm IR (MIR i FIR) służył próżniowy spektrometr podczerwieni Bruker VERTEX 80V. Pomiary w zakresie  $500\text{--}7500\text{ cm}^{-1}$  wykonywane były na okienkach z AgCl (grubości 4 mm i średnicy 19 mm) lub, w przypadku mniej reaktywnych związków, w pastylkach z KBr. W zakresie  $50\text{--}680\text{ cm}^{-1}$  stosowane były okienka z polietylenu. Zastosowanie uszczeliek gumowych między okienkami a metalowym korpusem (patrz Rysunek 23), zapewniało szczelność przestrzeni pomiędzy okienkami, dzięki czemu w trakcie transferu z komory rękawicowej do komory pomiarowej spektrometru próbki nie rozkładały się w reakcji z wodą z powietrza.

W celu rejestracji widm dobrej jakości należy umieścić tylko cienką warstwę proszku na powierzchni okienka. Jest to możliwe poprzez delikatne wprasowanie agatowym tłuczkiem rozartego analitu dzięki niewielkiej twardości chlorku ( $1\text{--}2$  w skali Mohsa<sup>164</sup>) oraz polietylenu.



Rysunek 23. Budowa kuwety do pomiarów IR oraz używane okienka (AgCl i PE).

Rejestracja widm ramanowskich była przeprowadzona przy pomocy znajdującego się w Instytucie Jożefa Stefana w Lublanie wysokorozdzielczego spektrometru konfokalnego Horiba Yvon LabRam-HR 800 wyposażonego w laser He-Ne generującego wiązkę wzbudzającą o długości fali  $632,8\text{ nm}$ . Moc lasera mogła być zmieniana w zakresie od  $0,017\text{ mW}$  do  $17\text{ mW}$ . Mierzone próbki umieszczone były w kwarcowej kapilarze o średnicy  $0,5\text{ mm}$  albo w pojemniku z FEP.

## 9.5. Aparatura do dyfrakcji rentgenowskiej i programy do analizy danych dyfrakcyjnych

Do pomiarów rentgenowskich służyły dwa dyfraktometry:

- Bruker D8 Discover zaopatrzony w lampę miedziową, optykę wiązki równoległej (lustro Goebela) oraz detektor paskowy Vantec

oraz

- PANalytical X'Pert Pro zaopatrzony w lampę kobaltową, optykę wiązki równoległej (lustro Goebla) oraz detektor paskowy PixCEL.

Oba dyfraktometry dysponowały lampami generującymi promieniowanie  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  o stosunku intensywności 2:1.

Ze względu na reaktywność próbek, musiały być ładowane do kapilar kwarcowych (Hilgenberg GmbH) o średnicy zewnętrznej 0,3 mm lub 0,5 mm i grubości ścianki 0,01 mm. Po załadowaniu kapilara była zatykana na wysokości 3–4 cm przy pomocy stopionego wosku lub parafilmu (wewnątrz komory rękawicowej) albo była zatapiana w płomieniu palnika propanowo-tlenowego o temperaturze ok. 2800°C.

Do analizy danych proszkowych wykorzystane były następujące programy:

- program X-Cell<sup>165</sup> zaimplementowany w pakiecie Materials Studio 5.0 – służył do indeksacji zarejestrowanych pików
- program Jana2006<sup>166</sup> – służył do ekstrakcji intensywności refleksów oraz udokładniania struktury otrzymanej przy pomocy metod bezpośrednich w programie EXPO2004 lub EXPO2009. Do opisu tła stosowany była odpowiednia liczba wielomianów Legendre'a odpowiedniego rzędu (zwykle między 15 a 30<sup>\*</sup>). Kształt refleksów był opisywany profilem pseudo-Voigta, natomiast ich asymetria zwykle przy pomocy modelu Bérara-Baldinozziego.<sup>167</sup> Program Jana2006 umożliwia narzucenie więzów na geometrię udokładnianej struktury a parametrem określającym możliwość odchylenia od żądanej wartości jest *s.u.*<sup>†</sup> W końcowym etapie udokładniania stosowano poprawkę Bérara,<sup>168</sup> dzięki której otrzymane niepewności długości wiązań są bardziej realistyczne. Parametrami udokładnianymi były zawsze: czynnik skali oraz parametry izotropowych elipsoid drgań termicznych. W niektórych przypadkach (tj. gdy otrzymane rezultaty miały sens fizyczny) wprowadzano model anizotropowych elipsoid drgań dla atomów srebra
- programy EXPO2004<sup>169</sup> i EXPO2009<sup>170</sup> – programy te były sprzężone z programem Jana2006 i służyły do rozwiązywania metodami bezpośrednimi struktur badanych związków. Intensywności odpowiednich refleksów były importowane z programu Jana2006.

---

\* Zależnie od stopnia rozproszenia promieniowania przez amorficzną kapilarę.

† Ze względu na fakt, że w trakcie udokładniania jest funkcja zawierająca także inne składowe, otrzymana wartość może być odchylna od żądanej nieznacznie więcej niż o *s.u.* (prywatna korespondencja pomiędzy P. J. Malinowskim a V. Petrickiem).

## ***9.6. Magnetometr***

Pomiary własności magnetycznych początkowo wykonywane były na magnetometrze SQUID MPMS-XL-5 firmy Quantum Design przez dr. Zvonko Jagličicia z Uniwersytetu Lublańskiego. Zakres temperatur tego przyrządu wynosi od 2 do 400 K, natomiast elektromagnes nadprzewodnikowy może wygenerować pole do 5 T. Próbkki były umieszczone w szczelnie zatopionej rurce kwarcowej, co minimalizowało poziom tła.

Od września 2011 pomiary wykonywane były na magnetometrze SQUID-VSM firmy Quantum Design znajdującym się w Centrum Nowych Technologii UW. Zakres dostępnych temperatur dla tego urządzenia wynosi od 1,8 do 400 K natomiast magnes jest w stanie generować pole o indukcji do 7 T. W tym typie urządzenia próbka wibruje z częstotnością 14 Hz, natomiast sygnał pochodzący od niej mierzy moduł SQUID. Daje to znaczny wzrost szybkości pomiaru przy zachowaniu dokładności typowych magnetometrów wykorzystujących złącze Josephsona.

Ponieważ próbka w trakcie pomiaru nie może się przemieszczać wewnątrz nośnika, badane substancje zamknięte były w kapsułach wykonanych z FEP (korpus) i PTFE (korki) unieruchomionych w metalowej rynience wykonanej z mosiądzu pokrytego złotem. Istotną wadą tego rozwiązania jest konieczność wykonania elementów fluoropolimerowych przy stosowaniu obróbki skrawaniem. Powoduje to znaczący wzrost poziomu zanieczyszczeń magnetycznych, co zwiększa tło pochodzące od kapsuły. Obserwowano także nieznaczne zmiany poziomu tła w kolejnych pomiarach. Wymusiło to odjęcie sygnału pustej kapsuły zmierzonego w identycznych warunkach oraz okresowe kontrolowanie jego poziomu. Jednak w przypadku związków wykazujących silną magnetyzację sygnał tła jest pomijalnie mały.

## ***9.7. Termograwimetr sprzężony z układem do analizy wydzielanych gazów***

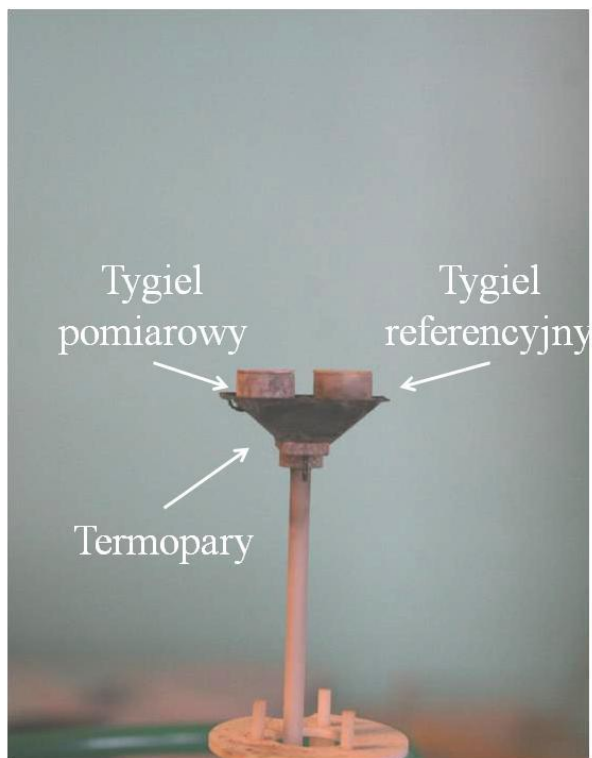
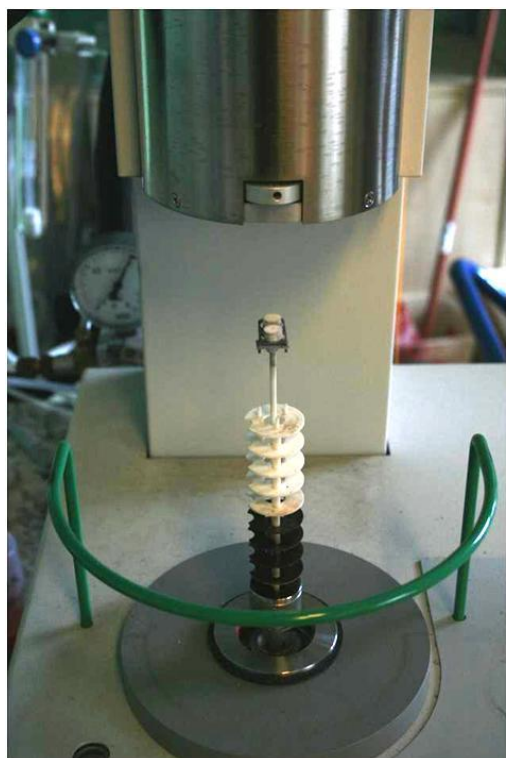
Analiza termiczna wykonywana była przy pomocy termograwimetru STA 409PG TGA/DSC firmy Netzsch umożliwiającym równoczesny pomiar termograwimetryczny i kalorymetryczny (dokładność wagi w urządzeniu wynosiła 2  $\mu\text{g}$ ). Urządzenie było sprzężone z kwadrupolowym spektrometrem masowym Aëolos QMS 403C (Netzsch) oraz przystawką do spektrometru Bruker VERTEX 80V umożliwiającą pomiar widm IR wydzielanych gazów. Próbkki były umieszczone w tyglach z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ \* wyposażonych w przykrywkę z wydrążonym otworkiem zapewniającym ujście gazowym produktom procesów zachodzących w badanej substancji. Grubość ścianki tygli wynosiła 0,3 mm, co umożliwiało pomiary DSC. Próbkki

---

\*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  okazał się być odpowiedni do badań nad związkami  $\text{Ag(II)}$  ze względu na swoją dużą odporność chemiczną. Platyna okazuje się być reaktywna do powstającego w wyniku rozkładu fluorosiarczany srebra (II)  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ .<sup>171</sup>

były ładowanie wewnątrz komory rękawicowej. Wyjmowane z niej były w szczelnych naczyniach wypełnionych argonem, co ograniczało wystawienie tygla z próbką na powietrze do ustawienia go na termowadze. Dodatkowo przykrywka ograniczała dyfuzję powietrza do jego wnętrza. W praktyce czas od wystawienia naczynka pomiarowego na powietrze do odgazowania komory pomiarowej pieca wynosił nie więcej niż 15 sekund. Umożliwiało to transfer do komory pieca próbek wrażliwych na wilgoć bez ich rozkładu. Komora pieca po umieszczeniu w niej próbki była odgazowywana przy pomocy pompy próżniowej i uzupełniana argonem o czystości 99,9999% lub 99,999%. Pomiary były przeprowadzane w ciągłym i stałym przepływie argonu kontrolowanym przy pomocy elektronicznego stabilizatora przepływu firmy Netzsch.

Przygotowanie pomiaru za każdym razem polegało na wytarowaniu tygielka w temperaturze 30°C w atmosferze argonu i w jego stałym przepływie, identycznym z warunkami w trakcie pomiaru. Następnie w komorze rękawicowej ładowano do tygla próbkę o masie od 4 do 15 mg. Po jego umieszczeniu na termowadze następowała jej stabilizacja w takich samych warunkach w jakich przeprowadzano tarowanie. Wskazania wagi były uznane za stabilne, jeżeli zmiana jej wskazań była mniejsza niż 2 µg/min. Ze względu na zbyt małą dokładność wagi dostępnej w komorze rękawicowej ( $d = 1$  mg), próbki były ważone jedynie w termograwimetrze z dokładnością do 2 µg.



Rysunek 24. Zdjęcia wnętrza termograwimetru z wyszczególnionymi tygielkami znajdującymi się na nośniku.

## 9.8. Spektrometry EPR

Pomiary EPR wykonywane były na dwóch przyrządach. Pierwszym był znajdujący się w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie spektrometr Bruker ESP 300E wyposażony w przystawkę do pomiarów w temperaturach helowych. Pomiary prowadziła dr Agnieszka Wołoś. Drugim przyrządem był zaopatrzony w przystawkę umożliwiającą badania do temperatury 120 K Bruker ELEXYS 500 znajdujący się w Laboratorium Badań Strukturalnych Wydziału Chemii UW. Pomiary na tym aparacie wykonywała dr Jadwiga Szydłowska. Oba spektrometry wykonywały pomiary w technice fali ciągłej przy promieniowaniu o częstotliwości 9,5 GHz.

Badane próbki były umieszczane w kapilarze ze szkła kwarcowego do badań EPR o średnicy zewnętrznej 4 mm. Zamknięcie realizowane było przy pomocy taśmy PTFE z dodatkowym uszczelnieniem smarem silikonowym i korkiem plastikowym. Smar był naniesiony na zewnętrzną część korka, dzięki czemu próbka nie miała z nim kontaktu.

## 9.9. Odczynniki

Poniżej przedstawiono najczęściej stosowane w syntezach odczynniki. Charakterystyka pozostałych została zamieszczona w tekście. Czystość wszystkich odczynników była na poziomie powyżej 95%.

- $\text{AgF}_2$  : handlowy (Sigma-Aldrich, 98%) lub otrzymany w reakcji fluoryzacji z użyciem gazowego fluoru  $\text{AgNO}_3$  rozpuszczonego w aHF
- $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  otrzymany był w reakcji  $\text{AgF}_2$  i  $\text{SbF}_5$ <sup>172</sup>
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  95–98%, Sigma-Aldrich (99,999%) lub Roth (95–98%, cz.d.a.)
- aHF : Fluka, > 95% przed użyciem był suszony przy pomocy  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  (Advance Research Chemicals, Inc.) a następnie destylowany
- $\text{HSO}_3\text{F}$  : Sigma-Aldrich, trzykrotnie destylowany; kwas, którego użyto do syntezy  $\text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , został otrzymany w reakcji równomolowych ilości HF i  $\text{SO}_3$
- $\text{KSO}_3\text{F}$  : Sigma-Aldrich
- $\text{AgF}$  : Sigma-Aldrich, 99%
- $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  : Sigma-Aldrich, 98%
- $\text{HPO}_2\text{F}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  : ABCR, 97%
- $\text{P}_2\text{O}_5$  : Sigma-Aldrich, 99%

## Rozdział 10. Wybór układów do badania

---

Aniony, których sole z Ag(II) miały być otrzymane w toku tych badań zostały wybrane na podstawie kilku przesłanek.

Fluorosiarczany oraz triflany były wyborem oczywistym, ponieważ ich sole ze srebrem dwuwartościowym zostały zsyntezowane,<sup>11,12</sup> jednak nie zbadane dość dokładnie, co wzmiankowano w Rozdziale 5.2.2.

Siarczany, nadchlorany i azotany zostały wybrane na podstawie analizy odporności soli tych anionów na utlenianie przez  $\text{AgF}_2$ .<sup>14</sup> Jak to opisano w Rozdziale 5.1.1.1, wykazywały one inertność wobec dwufluorku srebra (II) przynajmniej do temperatury 200°C. Ponadto aniony te tworzą kompleksy z Ag(II) w roztworach wodnych, co zostało wspomniane w Rozdziale 5.2.3.

Synteza i próba charakteryzacji pirosiarczanu srebra (II) wynikała z obserwacji, że  $\text{SO}_3$  nie jest utleniane w niskich temperaturach przez  $\text{AgF}_2$ , co dało przypuszczenie, że również reakcja  $\text{SO}_3$  z  $\text{AgSO}_4$  nie będzie skutkowała procesem redoks.

Difluorofosforany zostały wybrane, ponieważ istnienie soli  $\text{Xe(II)}$ <sup>105</sup> zawierających te aniony dowodzi ich znacznej odporności na utlenianie a są one także izoelektronowe z anionem  $\text{SO}_3\text{F}^-$ .

Wybrane sole srebra (I) zostały zbadane ze względu na częste zanieczyszczenie nimi próbek soli srebra (II). Konieczne było zatem określenie ich struktury, scharakteryzowanie rozkładu termicznego czy widm oscylacyjnych, w celu wyekstrahowania danych dotyczących związków zawierających Ag(II).

Podsumowując, w badaniach planowano otrzymać następujące sole:  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{AgS}_2\text{O}_7$  oraz  $\text{Ag}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ . Ostatecznie udało się zsyntezować i scharakteryzować trzy pierwsze z nich. W przypadku nadchloranu i azotanu, otrzymane związki jeżeli zawierały Ag(II), okazały się być zbyt niestabilne termicznie i uległy rozkładowi w temperaturze znacznie niższej od 0°C. Difluorofosforan tworzy fazę krystaliczną zawierającą srebro na mieszanym stopniu utlenienia mającą stechiometrię  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  ( $\text{Ag}_4^{\text{I}}\text{Ag}_5^{\text{II}}(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ ), która została określona dopiero dzięki rozwiązaniu jego struktury krystalicznej.

Spośród soli zawierających Ag(I) i stanowiących zanieczyszczenie próbek scharakteryzowano następujące:  $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ ,  $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{HSO}_4$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{S}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  oraz  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{PO}_2\text{F}_2$ .



## Rozdział 11. AgSO<sub>4</sub>: siarczan srebra (II)

---

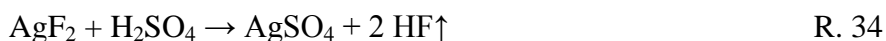
Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale dotyczą czterech związków: AgSO<sub>4</sub>, AgHSO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oraz produktu reakcji AgSO<sub>4</sub> i SO<sub>3</sub>. Zostały one przedstawione w czterech artykułach naukowych.<sup>173,174,175,176</sup> Nie dotyczy to produktu reakcji AgSO<sub>4</sub> i SO<sub>3</sub>, którego charakterystyka wymaga przeprowadzenia dalszych badań.

### 11.1. Metody syntezy

Synteza tego siarczanu realizowana była na dwa sposoby, za każdym razem z użyciem fluorków srebra (II) (AgF<sub>2</sub> lub Ag(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) jako prekursorów.

#### (a) Synteza z AgF<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reakcja, jaka jest wykorzystywana w tej metodzie przebiega zgodnie z równaniem:



Metoda ta wymaga użycia schłodzonych reagentów oraz odpowiedniej kolejności ich mieszania. Pomimo, że już wcześniej przeprowadzono tą reakcję, uznano że AgF<sub>2</sub> utlenia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>29</sup> Wynikało to jednak z faktu, że to AgF<sub>2</sub> został zalany porcją H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, co spowodowało gwałtowne ogrzanie mieszaniny i utlenienie kwasu siarkowego. Natomiast aby uniknąć zajścia procesu redoks, kluczowe jest uniknięcie nadmiernego ogrzania mieszaniny reakcyjnej. W tym celu można zastosować interną ciecz, która zaabsorbuje wydzielane w reakcji ciepło. W opisanych tu badaniach użyto perfluorotrietyloaminy ((C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, t. wrzenia: 68°C, Sigma-Aldrich, 96%) ponieważ nie reaguje ona z AgF<sub>2</sub>.<sup>28</sup> Jednak otrzymany produkt zawiera jako zanieczyszczenie przypuszczalnie niezidentyfikowaną sól zawierającą wiązanie N=O, o czym świadczy silne pasmo przy 2300 cm<sup>-1</sup> widoczne w widmie ramanowskim.<sup>177</sup> Kontrola temperatury może również odbywać się poprzez powolne dodawanie AgF<sub>2</sub> do dużego nadmiaru (10–15-krotnego) schłodzonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z jednoczesnym mieszaniem całej zawartości reaktora. Produktem reakcji jest czarna i gęsta zawiesina.

Wadą tej metody jest problem z odmyciem nadmiaru nietłotnego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W tym celu wypróbowano kwas trifluorooctowy (Sigma-Aldrich, 99+%), z którym kwas siarkowy się miesza. Podejście to okazało się nieskuteczne ze względu na utlenianie CF<sub>3</sub>COOH przez AgSO<sub>4</sub>. Pomimo możliwości zajścia solwolizy siarczanów do fluorosiarczanów (patrz R. 27, Rozdział 6.2.1.4, str. 44), podjęto próbę odmycia zanieczyszczeń przy pomocy bezwodnego HF. Ze względu na brak możliwości technicznych w Warszawie, operacja ta została przeprowadzona przez dr. Zorana Mazeja w Instytucie Jożefa Stefana w Lublanie. W tym celu 4 ml zawiesiny AgSO<sub>4</sub> w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zostało umieszczone w reaktorze z FEP, po czym w

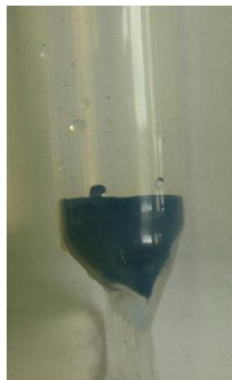
temperaturze  $\text{LN}_2$  skondensowano nad nią ok. 20 ml aHF. W wyniku powstała gęsta zawiesina  $\text{AgSO}_4$ , z której udało się zdekantować ok. 4 ml cieczy, z której z kolei oddestylowano ok. 3 ml aHF z powrotem nad zawiesinę. Tym razem osad oddzielił się lepiej i możliwe było zdekantowanie większej porcji cieczy. W miarę przeprowadzania odmywania fluorowodorem, osad coraz szybciej odpadał na dno reaktora. Podczas ostatnich z 16 odmyć aHF możliwe było zdekantowanie niemal całej cieczy znad osadu. Ostatecznie produktem jest czarny proszek. W celu usunięcia wszelkich lotnych zanieczyszczeń poddano go suszeniu pod wysoką próżnią w temperaturze pokojowej przez ok. 12 godzin. Na podstawie masy produktu wydajność syntezy wynosi ok. 95%.

### (b) Synteza z $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$ i $\text{K}_2\text{SO}_4$

Druga ścieżka syntetyczna wykorzystuje metatetyczną wymianę ligandów pomiędzy  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  i  $\text{K}_2\text{SO}_4$  w środowisku aHF:



Równomolowe ilości (po 2 mmol) stałych prekursorów zostały zmieszane w reaktorze z FEP. Następnie nad tą mieszaniną skondensowano w temperaturze ciekłego azotu ok. 12 ml aHF. Reaktor zostawiono do ogrzania w temperaturze pokojowej. W momencie, gdy pierwsze krople zimnego aHF zetknęły się z mieszaniną, jej kolor zmienił się na czarny. Po stopieniu całego aHF w reaktorze znajdował się czarny proszek oraz bezbarwny roztwór ponad nim. Brak zabarwienia sugeruje całkowite przereagowanie  $\text{Ag}^{2+}_{(\text{aHF})}$ , który barwiłby roztwór na niebiesko (patrz Rozdział 5). W trakcie reakcji nie zaobserwowano wydzielania tlenu.



Rysunek 25. Zdjęcie  $\text{AgSO}_4$  otrzymanego w reakcji  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  i  $\text{K}_2\text{SO}_4$  w aHF.

W celu odmycia  $\text{KSbF}_6$  powstały osad został przemyty w temperaturze pokojowej 20 razy aHF użytym do reakcji, zgodnie z procedurą opisaną w Rozdziale 9.3. W tym przypadku nie obserwowano powstania gęstej zawiesiny, jak to miało miejsce w przypadku syntezy (a). Ostatecznie produkt wysuszono poprzez umieszczenie na ok. 12 godzin w wysokiej próżni. Otrzymany proszek został przedstawiony na Rysunku 25.

Próby otrzymania monokryształu poprzez spowolnienie reakcji syntezy okazały się nieefektywne. W tym celu umieszczono mieszaninę reakcyjną ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$ ) z

zestalonym nad nią aHF w temperaturze  $-100^{\circ}\text{C}$  zapewnianej przez łaźnię alkoholową (ok. 2 l alkoholu etylowego umieszczonego w naczyniu Dewara). Taki układ zapewniał bardzo powolny wzrost temperatury, który w założeniu miał spowodować zwolnienie szybkości reakcji umożliwiając wzrost monokryształu. Jednak nawet w tych warunkach reakcja wydaje się przebiegać na tyle szybko, że jedynym stałym produktem jest czarny drobnokrystaliczny proszek.

Po wystawieniu na powietrze produkt syntezy (b) w porównaniu do produktu syntezy (a) rozkłada się dużo szybciej do białego proszku. W przypadku produktu syntezy (a) rozkład do białego ciała stałego następuje w czasie od kilku minut do kilku godzin, co przypuszczalnie jest zależne od obecności higroskopijnych zanieczyszczeń, jak  $\text{AgHSO}_4$ . Dlatego można przypuszczać, że czysty  $\text{AgSO}_4$  nie reaguje gwałtownie z parą wodną z powietrza.

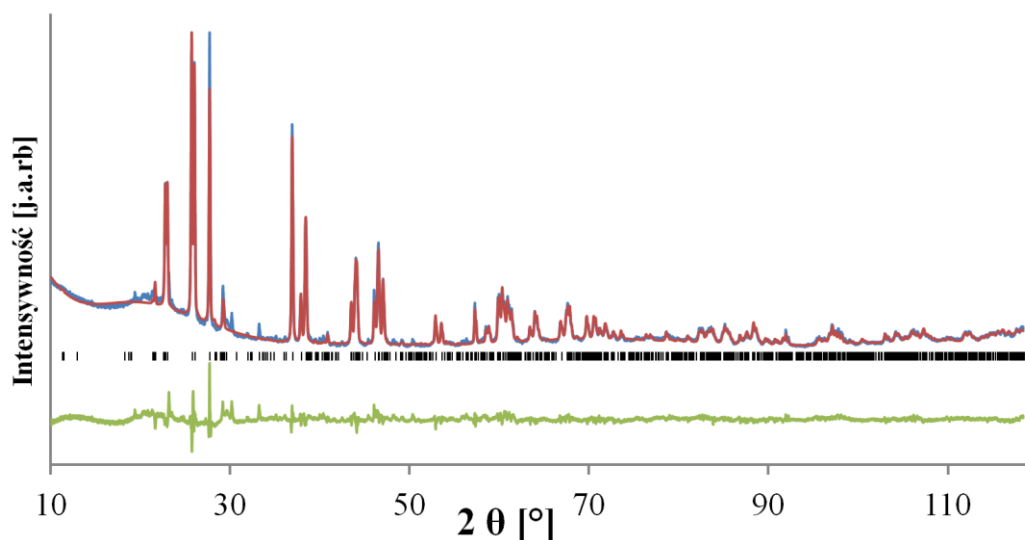
Jak wykazały badania, produkt syntezy (a) okazał się być znacznie czystszy niż produkt syntezy (b), dlatego do badań nad  $\text{AgSO}_4$  użyto soli otrzymanej w wyniku reakcji  $\text{AgF}_2$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Analiza produktu syntezy (b) została przedstawiona w Rozdziale 11.6.

## 11.2. Struktura krystaliczna

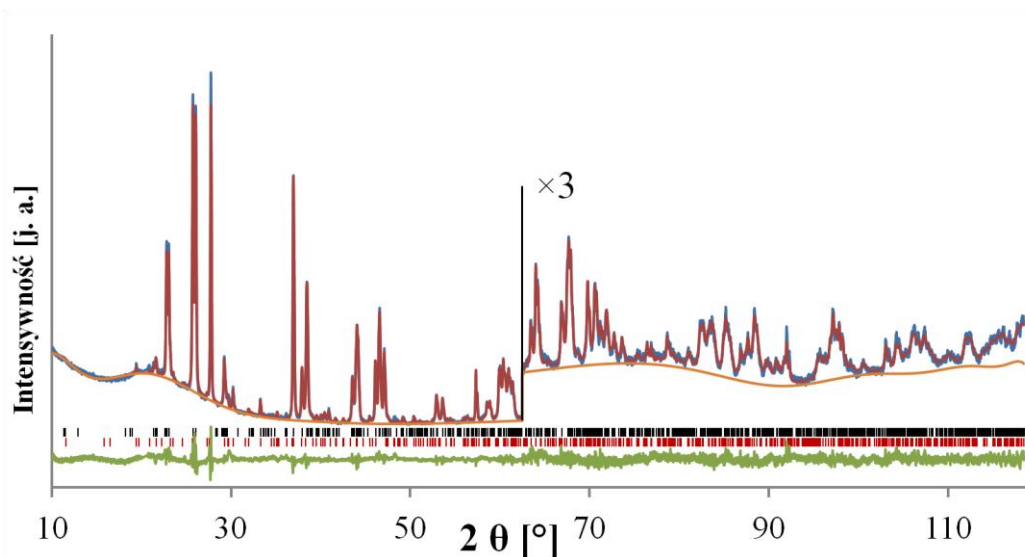
Jak wspomniano powyżej, nie udało się otrzymać monokryształu  $\text{AgSO}_4$ , w związku z czym wyznaczenie jego struktury tego związku możliwe było tylko przy zastosowaniu metody dyfrakcji rentgenowskiej na proszku. Pomiar przeprowadzono na dyfraktometrze Bruker D8 Discover zaopatrzonym w lampę miedziową. Ze względu na duży współczynnik absorpcji liniowej ( $\mu_{\text{Cu}}(\text{AgSO}_4) = 60 \text{ mm}^{-1}$ ), związek badany był szczelnie zamknięty w kapilarze kwarcowej o średnicy 0,3 mm. 19-godzinny pomiar był przeprowadzony w zakresie kątów  $2\theta$  10–118,45° z krokiem 0,012°. Tło było opisane przy pomocy 15 lub 30 wielomianów Legendre’a, dla struktur o symetrii, odpowiednio,  $P\bar{1}$  i  $C2/c$ . Zastosowano poprawkę na absorpcję dla  $\mu \cdot r = 3$ . Zarejestrowany dyfraktogram wraz z dyfraktogramami różnicowymi dla struktur o symetrii  $P\bar{1}$  i  $C2/c$  zostały przedstawione odpowiednio na Rysunku 26 oraz Rysunku 27. Rozwiązanie struktury w symetrii  $C2/m$  oraz  $P\bar{1}$  zostało przeprowadzone przez prof. dr. hab. Wiesława Łasochę oraz dr. Bartłomieja Gawła z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. W procesie udokładniania struktury w symetrii  $C2/c$  zastosowano więzy na izotropowych elipsoidach drgań termicznych atomów. W obrębie danego typu atomu wszystkie  $B_{\text{iso}}$  były równe. W procesie udokładniania struktury w symetrii  $P\bar{1}$  nie stosowano więzów na parametrach  $B_{\text{iso}}$ .

Określenie grupy przestrzennej  $\text{AgSO}_4$  stanowiło znaczny problem w rozwiązaniu struktury. Indeksacja pików na dyfraktogramie początkowo wskazała komórkę o symetrii  $C2/m$  i parametrach przedstawionych w Tabeli 8. Rozwiązanie i udokładnienie struktury wykazało duży nieporządek grup siarczanowych (dotyczący zarówno atomów tlenu jak i

siarki)\*. Uważna lokalizacja atomów tlenu i siarki (przeprowadzona przez dr. M. Derzsi) pozwoliła na wyodrębnienie komórki trójskośnej ( $P\bar{1}$ ) o parametrach przedstawionych w Tabeli 8. Pomimo lepszych parametrów udokładniania w stosunku do rozwiązania w symetrii  $C2/m$ , problemem tego rozwiązania jest нефизычность geometrii anionów siarczanowych bez usztywnienia ich geometrii. Konieczne zatem było zastosowanie więzów na strukturze anionów w procesie udokładniania (wiązania S-O: 1,48 Å s.u. 0,005, kąt OSO: 109,47°, s.u. 0,05) w celu narzucenia im odpowiedniej geometrii. Pomimo to różnice długości wiązań S-O są znaczne (od 1,427 Å do 1,503 Å).



Rysunek 26. Dyfraktogram zarejestrowany (niebieska linia), obliczony (czerwona linia) i różnicowy (zielona linia) dla struktury  $\text{AgSO}_4$  w komórce  $P\bar{1}$  (położenia refleksów oznaczone czarnymi kreskami).



Rysunek 27. Dyfraktogram zarejestrowany (niebieska linia), obliczony (czerwona linia) i różnicowy (zielona linia) dla struktury  $\text{AgSO}_4$  w komórce  $C2/c$  (położenia refleksów oznaczone czarnymi i kreskami) wraz z

\* Z tego względu oraz faktu, że znane są lepsze modele struktury  $\text{AgSO}_4$ , nie omówiono tu struktury w komórce  $C2/m$ .

uwzględnieniem  $\text{AgSO}_3\text{F}$  jako zanieczyszczenia (położenia refleksów oznaczone czerwonymi kreskami). Zakres powyżej  $62,5^\circ$  został powiększony 3-krotnie.

Najlepszą strukturę udało się znaleźć dzięki badaniom teoretycznym Derzsi i wsp.<sup>178</sup> Obliczenia dla 18 typów strukturalnych wykazały, że najstabilniejszą odmianą jest ta powstała ze struktury  $\text{AgO}$  o symetrii  $I4_1/a$ . Zauważono, że wykazuje ona podobieństwo do struktury nieuporządkowanej w symetrii  $C2/m$ . Złamanie symetrii komórki tetragonalnej (zmiana kąta o ok.  $5^\circ$ ), narzucenie jej parametrów komórki  $C2/m$ , późniejsza transformacja przez odpowiednią macierz (101, 010, 001) i stworzenie superkomórki  $2 \times 2 \times 2$  dały model startowy o symetrii  $C2/c$  o parametrach zbliżonych do tych przedstawionych w Tabeli 8. W komórce tej znajduje się 16 jednostek strukturalnych  $\text{AgSO}_4$ . Parametry udokładniania tej struktury (również w Tabeli 8) okazały się lepsze niż dla struktury  $P\bar{1}$ , co ma odzwierciedlenie w niższych wartościach wskaźników R. Poprawie uległa również stabilność położenia atomów w procesie udokładniania, ponieważ nawet przy słabszych więzach niż w komórce trójskośnej (wiązania S-O: 1,48 Å, *s.u.* 0,006, kąt OSO:  $109,47^\circ$ , *s.u.* 2) rozbieżności w długości wiązań S-O nie są duże (od 1,47 Å do 1,49 Å). Po usunięciu więzów struktura nie traci głównych cech strukturalnych w trakcie udokładniania.\*

Należy tu dodać, że wyższa jakość struktury  $C2/c$  wynika także z uwzględnienia przy jej udokładnianiu zanieczyszczenia w postaci  $\text{AgSO}_3\text{F}$ ,<sup>179</sup> którego struktura nie była znana gdy wykonywano udokładniania w symetrii  $P\bar{1}$ . Poniżej opisane zostaną obie struktury, gdyż do obliczeń własności magnetycznych oraz widm oscylacyjnych wykorzystywana była zoptymalizowana struktura w komórce trójskośnej.

Struktura krystaliczna  $\text{AgSO}_4$  w komórce  $P\bar{1}$  została zdeponowana w bazie ICSD i otrzymała numer 421341, natomiast struktura w komórce  $C2/c$  otrzymała numer 424926.

---

\* Rozumie się przez to geometrię anionów siarczanowych oraz koordynację atomów srebra. Bez zastosowania więzów odległości  $\text{Ag(II)}-\text{O}$  są w zakresie 1,99–2,26 Å, natomiast odległości S-O w zakresie 1,39–1,62 Å. Są to wartości jedynie nieznacznie odbiegające od oczekiwanych w tego typu związku.

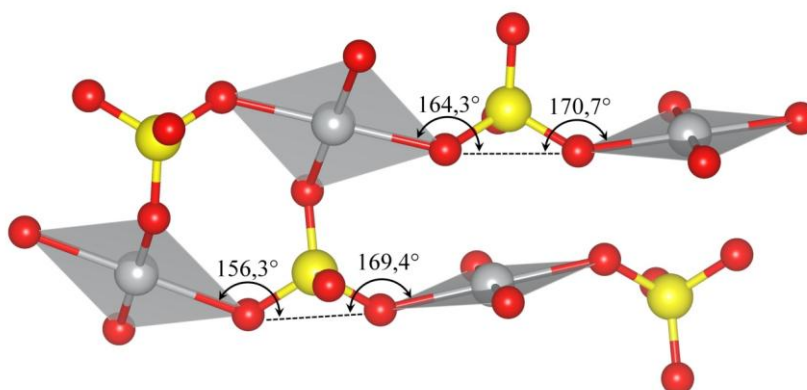
Tabela 8. Parametry komórek elementarnych  $\text{AgSO}_4$  otrzymane dla różnych symetrii kryształu.

| Grupa przestrzenna                           | $\text{AgSO}_4$  |   |   |
|--|--|---|---|
|  | $C2/m$ (nr 12)   | $P\bar{1}$ (nr 2)   | $C2/c$ (nr 15)  |
| $V$ ( $\text{\AA}^3$ )                       | 151,769  | 151,761(6)  | 1214,04(5)  |
| $Z$  | 2  | 2   | 16  |
| Gęstość* ( $\text{g/cm}^3$ )                 | 4,46   | 4,463   | 4,461   |
| $\mu(\text{CuK}\alpha)$ ( $\text{mm}^{-1}$ ) | 58,50  |   |   |
| $a$ ( $\text{\AA}$ )                         | 6,425  | 4,6923(1)   | 12,8475(2)  |
| $b$ ( $\text{\AA}$ )                         | 6,835  | 4,7535(1)   | 13,6690(4)  |
| $c$ ( $\text{\AA}$ )                         | 4,683  | 8,0125(2)   | 9,36678(19)   |
| $\alpha, \beta, \gamma$                      | $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,<br>$\beta = 132,44^\circ$ | $\alpha = 103,403(1)^\circ$ ,<br>$\beta = 76,478(1)^\circ$ ,<br>$\gamma = 118,078(1)^\circ$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,<br>$\beta = 47,5653(13)^\circ$ |
| $R_p$  | —  | 6,12% **  | 12,13% (2,93% **)   |
| $R_{wp}$                                     | —  | 6,26% **  | 11,20% (3,84% **)   |
| $R_B$  | —  | —   | 3,69%   |
| GOF  | —  | —   | 2,08  |

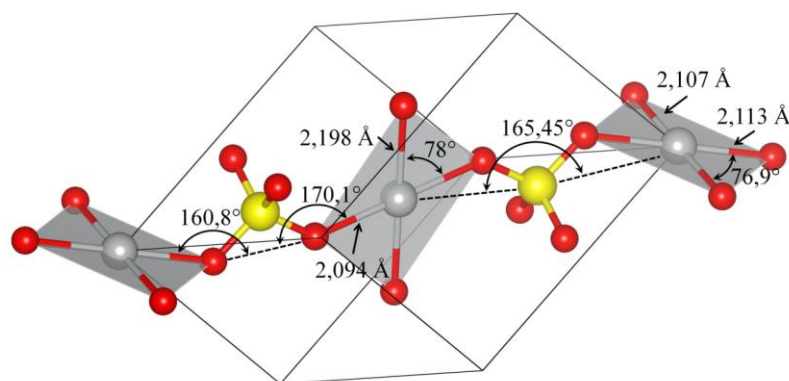
\* gęstość obliczona na podstawie struktury krystalicznej

\*\* wskaźniki R obliczone bez odcinania tła

$\text{AgSO}_4$  jest kryształem, w którym wiązania kowalencyjne tworzą trójwymiarową sieć. Najważniejszą cechą strukturalną jest obecność łańcuchów  $[\text{AgSO}_4]_n$ . W ich obrębie atomy srebra wiążą się ze sobą mostkami Ag-O-S-O-Ag, przy czym atomy Ag-O-O-Ag leżą niemal na jednej linii (wartości odpowiednich kątów AgOO i OOAg dla rozwiązania o symetrii  $C2/c$  przedstawiono na Rysunku 28, natomiast dla rozwiązania o symetrii  $P\bar{1}$  na Rysunku 29 poniżej). Także kąty Ag-S-Ag są zbliżone do  $180^\circ$  dla rozwiązań w obu rozpatrywanych symetriach. Należy tu zaznaczyć, że w strukturze o symetrii  $P\bar{1}$  istnieje tylko jeden symetrycznie niezależny łańcuch tego typu, natomiast w strukturze o symetrii  $C2/c$  – dwa.

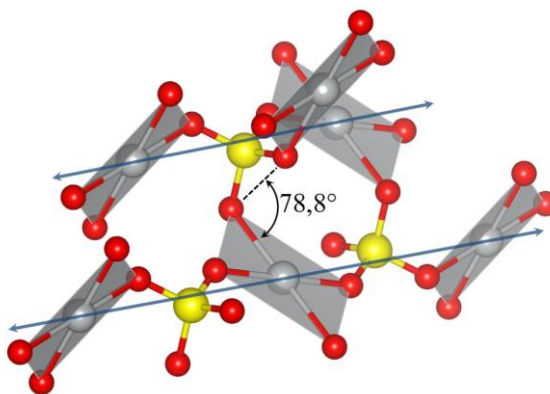


Rysunek 28. Fragment struktury krystalicznej  $\text{AgSO}_4$  w symetrii  $C2/c$  zawierający sąsiadujące ze sobą niezależne krystalograficznie łańcuchy  $[\text{AgSO}_4]_n$ .



Rysunek 29. Jednowymiarowy łańcuch  $\text{AgSO}_4$  w komórce  $P\bar{1}$  wraz z zaznaczonym zarysem komórki elementarnej i parametrami geometrycznymi anionów  $\text{SO}_4^{2-}$  i wiązań Ag-O. Szare kule: Ag, żółte kule: S, czerwone kule: O.

Sąsiednie łańcuchy połączone są ze sobą prawie prostopadłymi mostkami Ag-O-O-Ag (Rysunek 30 dla struktury w symetrii  $P\bar{1}$ ; wartości odpowiednich kątów w dla rozwiązania w symetrii  $C2/c$  to  $79,3^\circ$  i  $81,5^\circ$ ). W analizie struktury wyszczególnione są mostki O-O, ponieważ z obliczeń DFT wynika, że atom siarki nie uczestniczy w sprzęganiu centrów paramagnetycznych. W przeciwieństwie do  $\text{CuSO}_4$ ,<sup>180</sup> w  $\text{AgSO}_4$  nie występują bezpośrednie mostki tlenowe MOM (M oznacza atom metalu), lecz wyłącznie dłuższe mostki MOSOM, co przekłada się na znaczne w stosunku do analogu miedziowego odległości pomiędzy atomami metalu, wynoszące w  $\text{AgSO}_4$  co najmniej  $4,68 \text{ \AA}$ . Wszystkie atomy srebra znajdują się w centrach inwersji i są koordynowane przez cztery atomy tlenu ustawione w formie płaskiego, lekko zdeformowanego kwadratu. Odległości Ag-O oraz S-O dla struktur w komórkach  $P\bar{1}$  i  $C2/c$  zostały zestawione w Tabeli 9.



Rysunek 30. Wzajemne położenie łańcuchów Ag-O-O-Ag w strukturze  $\text{AgSO}_4$  w komórce  $P\bar{1}$ . Niebieskie strzałki oznaczają kierunek propagacji łańcuchów. Szare kule: Ag, żółte kule: S, czerwone kule: O.

Tabela 9. Zestawienie długości wiązań Ag-O i S-O w  $\text{AgSO}_4$  w komórce  $P\bar{1}$  i  $C2/c$ .

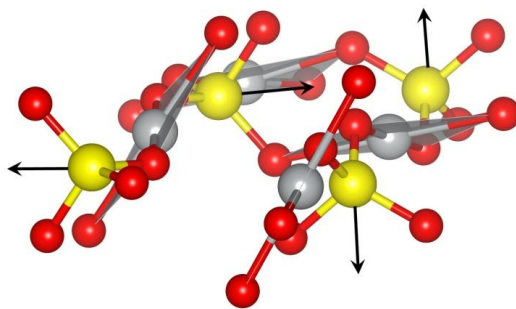
| AgSO <sub>4</sub> ( <i>P</i> $\bar{1}$ )   |               |           |               |          |
|--|---------------|-----------|---------------|----------|
| Ag1-O                                      | 2 × 2,107(8)  |           | 2 × 2,113(13) |          |
| <i>BVS</i>                                 | 1,730         |           |               |          |
| Ag2-O                                      | 2 × 2,094(10) |           | 2 × 2,198(5)  |          |
| <i>BVS</i>                                 | 1,585         |           |               |          |
| S-O  | 1,427(12)     | 1,457(7)  | 1,458(13)     | 1,503(8) |
| AgSO <sub>4</sub> ( <i>C</i> 2/ <i>c</i> ) |               |           |               |          |
| Ag1-O                                      | 2 × 2,05(2)   |           | 2 × 2,162(15) |          |
| <i>BVS</i>                                 | 1,76(5)       |           |               |          |
| Ag2-O                                      | 2 × 2,07(2)   |           | 2 × 2,19(3)   |          |
| <i>BVS</i>                                 | 1,67(5)       |           |               |          |
| Ag3-O                                      | 2 × 2,067(15) |           | 2 × 2,133(17) |          |
| <i>BVS</i>                                 | 1,81(6)       |           |               |          |
| Ag4-O                                      | 2 × 2,05(2)   |           | 2 × 2,138(18) |          |
| <i>BVS</i>                                 | 1,91(5)       |           |               |          |
| S1-O                                       | 1,47(13)      | 1,477(17) | 1,478(18)     | 1,48(2)  |
| S2-O                                       | 1,477(17)     | 1,48(3)   | 1,481(19)     | 1,49(3)  |

Kąty O-Ag-O pomiędzy atomami tlenu sąsiadującymi w sferze koordynacyjnej srebra mają wartość około  $80^\circ$  dla rozwiązań w obu komórkach. Wśród wiązań Ag-O w  $C2/c$  wyróżnić można dwa krótsze ( $< 2,07 \text{ \AA}$ ) i dwa dłuższe ( $> 2,13 \text{ \AA}$ ). W komórce  $P\bar{1}$  odległości Ag-O wykazują zbliżoną wartość dla jednego atomu srebra, natomiast są zdecydowanie różne dla drugiego. Parametr *BVS* obliczony dla  $R_{0(\text{Ag(II)}-\text{O})} = 1,80 \text{ \AA}$  wykazuje większe odstępstwa od wartości 2 dla symetrii  $P\bar{1}$ . Druga sfera koordynacyjna srebra znajduje się w znacznej odległości ok.  $3 \text{ \AA}$ , co pozwala stwierdzić, że nie tworzy ona wiązań chemicznych z Ag(II).

Długości wiązań S-O w strukturze  $C2/c$  są zbliżone (patrz Tabela 9). W komórce  $P\bar{1}$  rozbieżność jest znaczna pomimo nałożenia silniejszych więzów na strukturę anionu. Każdy atom tlenu tworzy tylko jedno silne wiązanie z kationem srebra.

Różnica w strukturach  $C2/c$  i  $P\bar{1}$  polega także na różnej wzajemnej orientacji jednostek  $[\text{AgO}_4]$  oraz anionów siarczanowych w obrębie jednego łańcucha. W komórce  $P\bar{1}$  kolejne jednostki  $[\text{AgO}_4]$  są niemal prostopadłe do siebie, podczas gdy w symetrii  $C2/c$  kąt ten jest zbliżony do  $45^\circ$ .



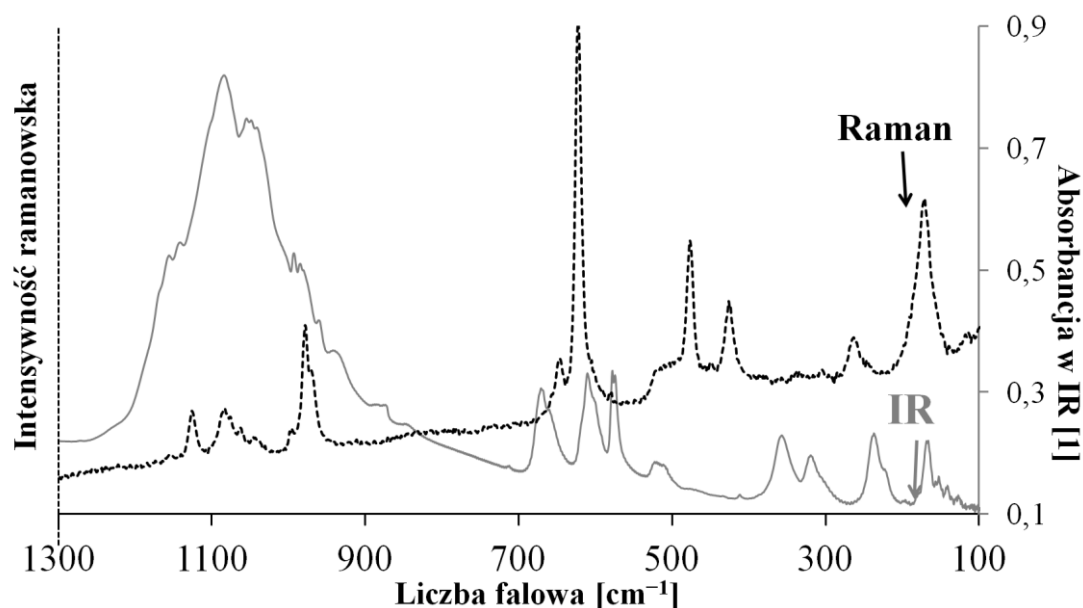


Rysunek 31. Widok wzdłuż łańcuchów  $[AgSO_4]_n$  uwypatniający różnice we wzajemnej orientacji grup siarczanowych. Czarne strzałki wskazują kierunek dwusiecznej kąta  $OSO$  zawierającego atomy tlenu niewchodzące w skład łańcuchów  $[AgSO_4]_n$ . Na rysunku widać również znacznie mniejszy kąt pomiędzy kolejnymi kwadratowymi jednostkami  $[AgO_4]$  w łańcuchach niż ma to w przypadku rozwiązania w komórce  $P\bar{1}$ .

$AgSO_4$  wykazuje strukturę podobną do wysokotemperaturowej odmiany  $PdSO_4$ .<sup>181</sup> W obu związkach kation metalu (M) ma koordynację płaską kwadratową i wszystkie atomy tlenu są używane do tworzenia krótkich wiązań M-O. Najistotniejsze różnice widoczne we wzajemnej orientacji kationów metali i anionów siarczanowych. W  $PdSO_4$  nie występują wyraźne łańcuchy jednowymiarowe, o czym świadczą wartości kątów Pd-O-O-Pd, które wynoszą  $123,73^\circ$ , oraz wartości kątów Pd-S-Pd równych  $148^\circ$ . Wskazują one na znacznie większe niż w przypadku  $AgSO_4$  odchylenie od  $180^\circ$ .

### 11.3. Widma oscylacyjne

Widmo w podczerwieni dla  $AgSO_4$  w zakresie  $500\text{--}7500\text{ cm}^{-1}$  zostało zmierzone w dla proszku umieszczonego na okienkach z AgCl. W zakresie  $50\text{--}680\text{ cm}^{-1}$  użyto okienek wykonanych z polietylenu. Pomiar widma ramanowskiego przeprowadzone były przez dr. Zorana Mazeja dla związku zamkniętego w kapilarze kwarcowej dla wiązki lasera He-Ne ( $632,8\text{ nm}$ ) o mocy  $0,17\text{ mW}$ . Użycie większej mocy wiązki skutkowało w rozkładzie  $AgSO_4$  do  $Ag_2S_2O_7$ . Otrzymane widma przedstawiono na Rysunku 32. Analiza widma wsparta obliczeniami DFT była przeprowadzona dla komórki o symetrii  $P\bar{1}$ , jednak dobrze reprodukuje wyniki eksperymentalne. Bardzo dobrą zgodność wyników eksperymentalnych z teoretycznymi otrzymuje się po przeskalowaniu (tj. przemnożeniu) wartości otrzymanych metodą DFT przez czynnik 1,05. Konieczność ta wynika to z niedoszacowania siły wiązań w obliczeniach metodą LDA.



Rysunek 32. Widma  $\text{AgSO}_4$  w podczerwieni (szara linia) oraz ramanowskie (czarna, przerywana linia) w zakresie  $100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ .

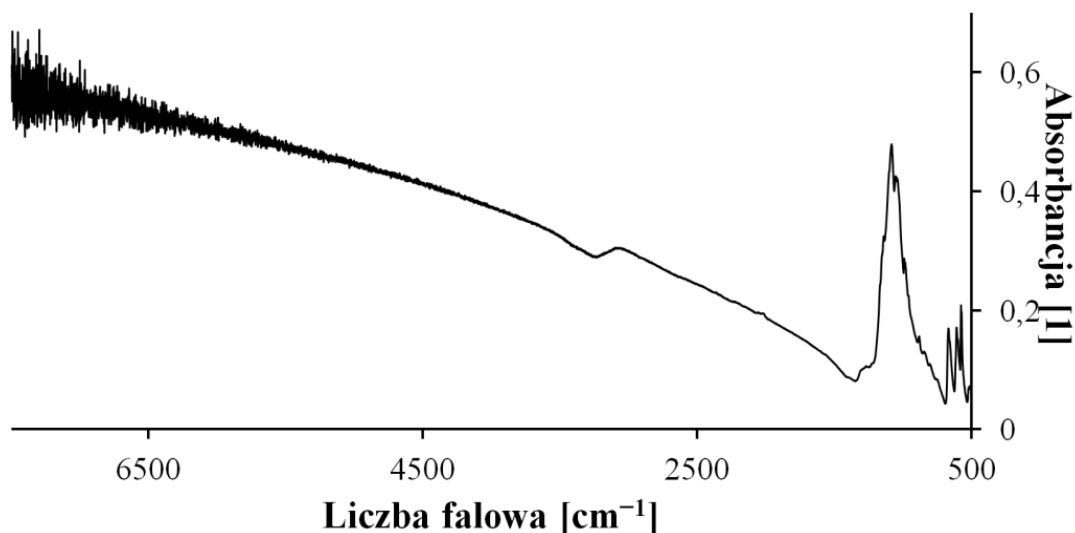
W widmie w podczerwieni najintensywniejsze jest szerokie, ustrukturyzowane pasmo rozciągające się w zakresie  $900\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ . W widmie ramanowskim obserwowane są pasma w zakresie  $960\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ . Odpowiadają one drganiom rozciągającym S-O. Szeroki zakres pasma S-O wynika z obecności wielu grup siarczanowych w komórce elementarnej, których drgania mogą sprzęgać się ze sobą powodując rozszczepienie maksimów absorpcji. Brak częstości drgań wyższych niż  $1300\text{ cm}^{-1}$  jest zgodny z faktem, że wszystkie atomy tlenu tworzą porównywalnie krótkie wiązania do atomów  $\text{Ag(II)}$ , w związku z czym w strukturze nie ma terminalnych wiązań S=O. Podobne cechy struktury oscylacyjnej w zakresie drgań  $\nu(\text{S-O})$  przejawiają także  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (widmo IR przedstawione na Rysunku 48) oraz  $\text{PdSO}_4$ ,<sup>182</sup> które również nie posiadają w strukturze terminalnych atomów tlenu.<sup>134,181</sup>

Drgania zginające O-S-O znajdują się w zakresie  $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ , natomiast poniżej  $400\text{ cm}^{-1}$  widoczne są drgania jednostek  $[\text{AgO}_4]$  (przy  $171\text{ cm}^{-1}$  i  $262\text{ cm}^{-1}$ ) oraz drgania sieci (Tabela 10).

Tabela 10. Zestawienie położeń i intensywności pasm  $\text{AgSO}_4$  obserwowanych w widmie IR i ramanowskim wraz z ich przypisaniem na podstawie obliczeń metodą DFT (LDA) na podstawie struktury w symetrii  $P\bar{1}$ . Wartości w nawiasie to przemnożone przez czynnik 1,05 wartości otrzymane metodą DFT.

| IR      | Raman  | DFT (LDA)   | Przypisanie drgań       |
|---------|--------|-------------|-------------------------|
| 1156 sh |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
| 1142 sh |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
|         | 1125 m | 1076 (1130) | $\nu_s$ S-O             |
| 1084 vs | 1083 m | 1055 (1108) | $\nu_{as}$ S-O          |
|         | 1063 w |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
| 1055 s  |        | 1018 (1069) | $\nu_{as}$ S-O          |
|         | 1045 w | 1016 (1067) | $\nu_s$ S-O             |
| 1050 vs |        | 1010 (1060) | $\nu_{as}$ S-O          |
|         | 997 w  |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
|         | 978 s  | 956 (1003)  | $\nu_s$ S-O             |
| 1002 sh |        | 945 (992)   | $\nu_{as}$ S-O          |
| 993 sh  |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
| 985 sh  |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
|         | 970 s  | 944 (991)   | $\nu_s$ S-O             |
| 960 sh  |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
| 930 sh  |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
| 887 vw  |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
| 670 m   |        | 616 (647)   | $\delta$ OSO            |
| 660 sh  |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
|         | 647 m  | 596 (625)   | $\delta$ OSO            |
| 610 m   |        | 590 (619)   | $\delta$ OSO            |
| 600 sh  |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
|         | 622 vs | 573 (602)   | $\delta$ OSO            |
| 578 m   |        | 539 (566)   | $\delta$ OSO            |
|         |        | 537 (564)   | $\delta$ OSO            |
| 523 w   | 520 w  | 495 (520)   | $\delta$ OSO            |
|         | 503 w  |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
|         | 476 s  | 469 (492)   | $\delta$ OSO            |
|         |        | 408 (428)   | $\delta$ OSO            |
|         | 425 m  | 389 (408)   | $\delta$ OSO            |
| 358 m   |        | 360 (378)   | Drgania sieci           |
|         | 305 vw | 292 (307)   | Drgania sieci           |
| 318 m   |        | 332 (348)   | Drgania sieci           |
| 237 m   |        | 253 (266)   | Drgania sieci           |
|         | 262 m  | 224 (235)   | $\nu_s$ Ag-O            |
| 222 sh  |        |             | Zaniecz. lub drg. komb. |
| 167 m   |        | 185 (194)   | Drgania sieci           |
|         | 171 s  | 177 (186)   | $\nu_s$ Ag-O            |
|         |        | 161 (169)   | Drgania sieci           |
| 157 w   |        | 155 (163)   | Drgania sieci           |
| 152 w   |        | 142 (149)   | Drgania sieci           |
| 141 w   |        | 134 (140)   | Drgania sieci           |
|         | 116 w  | 118 (124)   | Drgania sieci           |
|         | 83 m   | 106 (111)   |                         |

Widmo IR w zakresie wyższych częstotliwości (patrz powyżej  $1420\text{ cm}^{-1}$ ) wykazuje przebieg odpowiadający absorpcji elektronowej dla półprzewodnika o przerwie pasmowej ok.  $0,18\text{ eV}$ . Pochodzenie tej absorpcji nie jest jasne. Widmo IR dla produktu syntezy (b) (Rozdział 11.6, Rysunek 42, str. 113) nie wykazuje takiego wzrostu absorbancji. Przypuszczalnie odpowiedzialne za tą cechę jest nieznane zanieczyszczenie próbki. Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga przeprowadzenia dalszych badań.

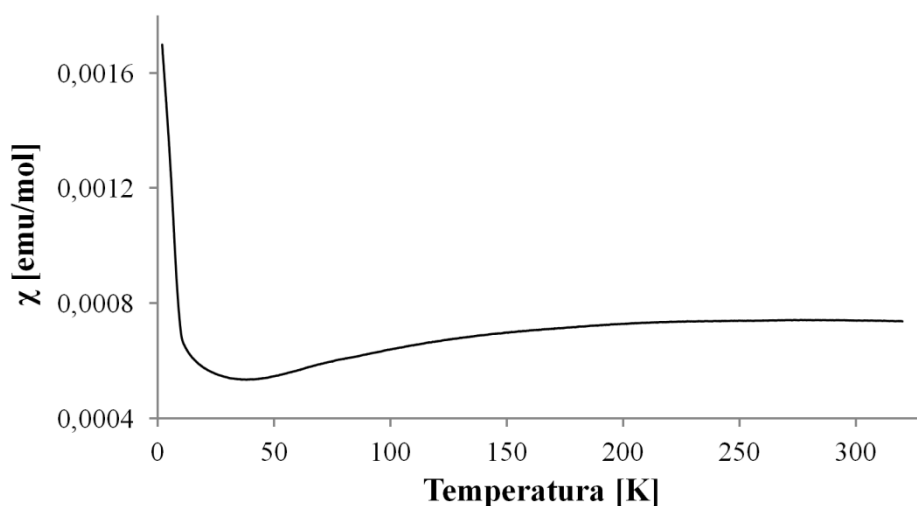


Rysunek 33. Widmo IR  $\text{AgSO}_4$  w zakresie  $500\text{--}7500\text{ cm}^{-1}$ . Powyżej  $1420\text{ cm}^{-1}$  absorbancja rośnie wskazując na absorpcję elektronową. Przypuszczalnie jest to wynik zanieczyszczenia próbki.

### 11.4. Właściwości magnetyczne

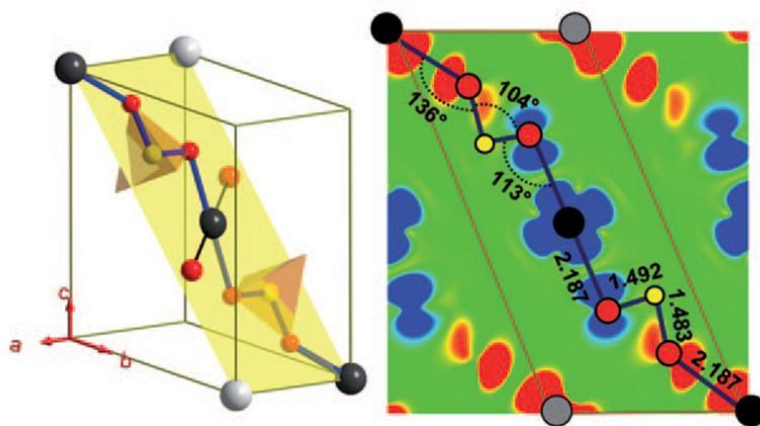
$\text{AgSO}_4$  wykazuje nietypowe jak na siarczany własności magnetyczne. Zależność momentu magnetycznego od temperatury zarejestrowana w polu  $1000\text{ Oe}$  (Rysunek 34) wykazuje niemonotoniczne zachowanie momentu magnetycznego próbki z maksimum w  $290\text{ K}$ . W zakresie temperatur  $50\text{--}400\text{ K}$  jest ono dobrze opisywane przez model Bonnera-Fischera opracowany dla jednowymiarowego antyferromagnetyka. Oszacowana stąd stała sprzężenia spinowo-spinowego  $J/k_B$  jest równa  $-434\text{ K}$ , co odpowiada  $J = 37,4\text{ meV}$ .\*

\*  $J' = 18,7\text{ meV}$ . W publikacji <sup>173</sup> podana została (błędnie) wartość podzielona przez 2, tj.  $9\text{ meV}$ . Dopasowanie modelu wykonał dr Zvonko Jagličić.



Rysunek 34. Zależność magnetyzacji od temperatury dla  $\text{AgSO}_4$  w polu 1000 Oe. Pomiar wykonany dla próbki chłodzonej w zewnętrznym polu magnetycznym. Sygnał został skompensowany o sygnał kapsuły, ale nie o wkład diamagnetyczny próbki.

W zrozumieniu oddziaływań magnetycznych występujących w tym związku pomocne okazały się obliczenia DFT (GGA+U) przeprowadzone dla  $\text{AgSO}_4$  jedynie w strukturze  $P\bar{1}$ . Jak wspomniano wyżej, pomimo że nie jest to właściwa struktura, model ten dobrze służy wyjaśnieniom właściwości magnetycznych tego siarczanu ze względu na obecność jednowymiarowych łańcuchów  $[\text{AgSO}_4]_n$ , podobnie jak w poprawnym modelu  $C2/c$ .

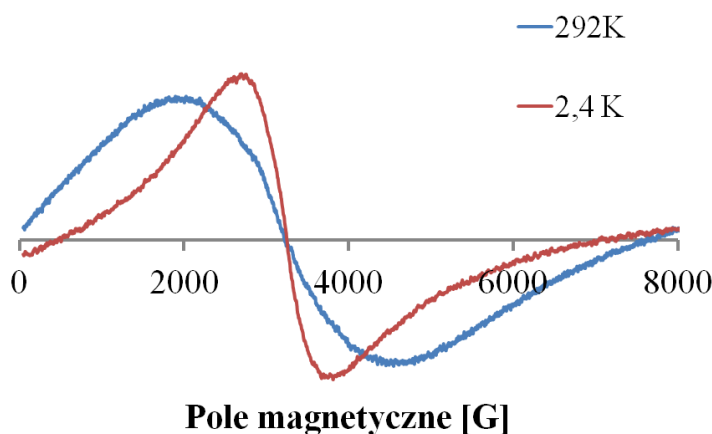


Rysunek 35. Przekrój przez komórkę  $\text{AgSO}_4$  w strukturze  $P\bar{1}$  oraz rozmieszczenie gęstości spinowej na płaszczyźnie przekroju (011) obliczone przy użyciu metody GGA+U z polaryzacją spinów. Kolor czerwony i niebieski odpowiadają największym nadmiarowym gęstościom spinowym ( $\alpha$  - kolor czerwony,  $\beta$  - kolor niebieski). Czarne kule: Ag, żółte kule: S, czerwone kule: O.<sup>173</sup>

Wykonane przez dr. Derzsi obliczenia gęstości spinowej w  $\text{AgSO}_4$  wykazują, że jest ona skupiona na atomach srebra oraz stanowiących niemal liniowy mostek Ag-OO-Ag atomach tlenu. Na atomie siarki gęstość spinowa jest równa zero. Na Rysunku 35 przedstawiono obliczone rozmieszczenie nadmiarowej gęstości spinowej w płaszczyźnie (011). Widać na nim, że istotnie kolejne atomy srebra w łańcuchach leżących na płaszczyźnie (011) mają spiny o przeciwnym kierunku. Gęstość spinowa na atomach metalu jest znacznie niższa co do modułu ( $-0,39 \mu_B$  i  $+0,44 \mu_B$ ) niż analogiczna wartość obliczona dla

bezwodnego siarczanu miedzi (II) ( $\pm 0,80 \mu_B$ ), co świadczy o znacznym transferze dziury elektronowej z podpowłoki 4d srebra na podpowłokę p tlenu i jest powodem tak silnego sprzężenia magnetycznego. Na atomach tlenu znajduje się gęstość spinowa o wartościach z przedziału od  $-0,088 \mu_B$  do  $+0,085 \mu_B$ .

Sygnał EPR zarejestrowano w następujących temperaturach: 2,4 K, 3 K, 4,2 K, 5,2 K, 6,6 K, 10,1 K, 15 K, 20 K, 25,5 K, 30,5 K, 40 K, 51,2 K, 60,8 K, 70 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K i 292 K. Na Rysunku 36 przedstawiono widmo w 2,4 K i 292 K. Sygnał w całym mierzonym zakresie jest bardzo szeroki (szerokość połówkowa 1500–2700 G) i izotropowy z czynnikiem  $g = 2,087$ . Wraz z obniżaniem temperatury jego szerokość połówkowa maleje. Znaczna szerokość połówkowa sygnału wynika przypuszczalnie z silnych dipolowych oddziaływań spinów, co w jednowymiarowych strukturach magnetycznych powoduje poszerzenie sygnału<sup>183</sup> (najmniejsze odległości Ag-Ag w  $\text{AgSO}_4$  są równe ok.  $4,68 \text{ \AA}$  – jest to dystans między atomami srebra w sąsiednich łańcuchach). Potwierdzenie tej hipotezy wymaga jednak przeprowadzenia dalszych badań.

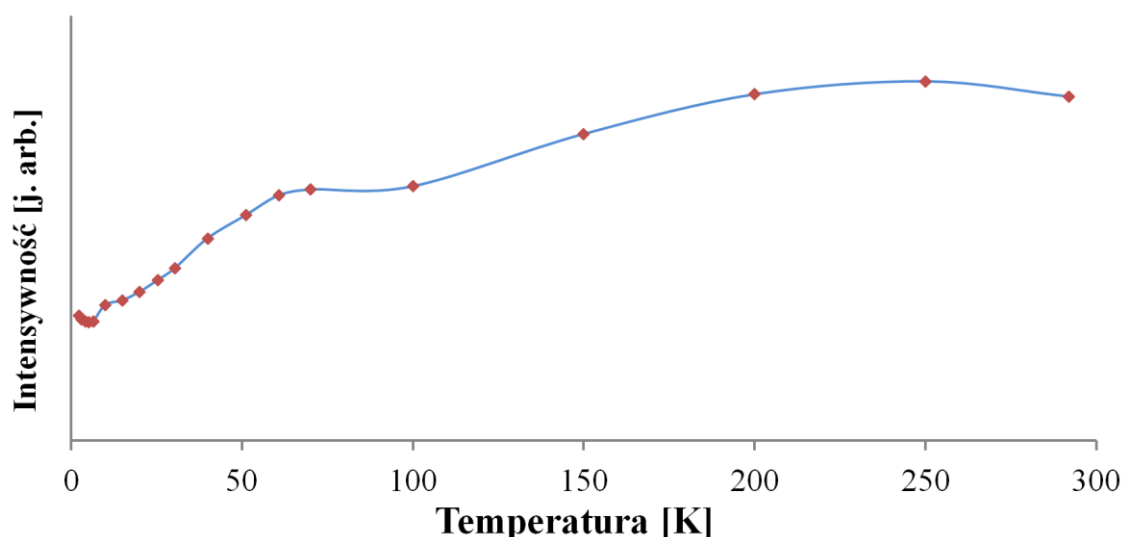


Rysunek 36. Sygnał EPR dla  $\text{AgSO}_4$  zarejestrowany w 2,4 K i 292 K. Szerokość połówkowa sygnału w temperaturze pokojowej jest znacznie większa niż w temperaturze helowej.

Intensywność sygnału maleje wraz z temperaturą (Rysunek 37).<sup>\*</sup> W pobliżu temperatury 250 K obserwowane jest maksimum intensywności sygnału, co jest zgodne z przebiegiem podatności magnetycznej powyżej 40 K wyznaczonym z użyciem magnetometru (Rysunek 34).<sup>†</sup> Spadek intensywności sygnału poniżej 40 K wskazuje, że wzrost podatności magnetycznej poniżej tej temperatury nie jest właściwością  $\text{AgSO}_4$  ale wynika z obecności w próbce niewielkiej ilości nieznanego zanieczyszczenia ferromagnetycznego.

<sup>\*</sup> Intensywność wyznaczono na podstawie parametrów funkcji Gaussa dopasowanej do zarejestrowanego sygnału, a nie poprzez jego podwójne całkowanie.

<sup>†</sup> Rozbieżność wynika z błędu wyznaczenia intensywności w temperaturze 292 K oraz zbyt małej liczby pomiarów EPR powyżej temperatury 200 K.



Rysunek 37. Wykres zależności intensywności sygnału EPR  $\text{AgSO}_4$  od temperatury.

### 11.5. Rozkład termiczny

Siarczan srebra (II) okazuje się być najmniej stabilnym termicznie ze znanych siarczanów metali. Badanie jego rozkładu metodą termogravimetrii wykazało rozkład z utratą masy rzędu 4% powyżej  $110^\circ\text{C}$ . Krzywe TG i DSC otrzymane dla różnych szybkości ogrzewania zostały umieszczone na Rysunku 39 znajdującym się na stronie 111 poniżej. Jest to proces egzotermiczny, podczas którego wydzielane jest ciepło około  $32 \text{ kJ/mol}(\text{AgSO}_4)$ . Wskazuje to na nietrwałość termodynamiczną  $\text{AgSO}_4$  w temperaturze pokojowej. Jedynym wydzielanym gazem jest tlen. Dane te dobrze zgadzają się z proponowanym równaniem:



według którego teoretyczny spadek masy wynosi 3,9%. Potwierdzenia tej ścieżki rozkładu poza metodami analizy termicznej dostarczają także widma w podczerwieni oraz rentgenowska dyfrakcja proszkowa. Widmo IR oraz dyfraktogram proszkowy produktu rozkładu  $\text{AgSO}_4$  w  $170^\circ\text{C}$  odpowiadają widmu IR (Rysunek 48 w Rozdziale 11.8 na stronie 118) i dyfraktogramowi  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Tego typu ścieżka rozkładu jest nietypowa dla siarczanów i  $\text{AgSO}_4$  stanowi pierwszy przypadek, dla którego obserwowane jest wydzielanie tlenu z jednoczesnym powstawaniem pirosiarczanu. Produkty takie są obserwowane w rozkładzie termicznym nadtlenodisiarczanów, które ulegają rozkładowi do odpowiedniego pirosiarczanu i tlenu w temperaturach rzędu  $100^\circ\text{C}$ , np. dla  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :<sup>3</sup>



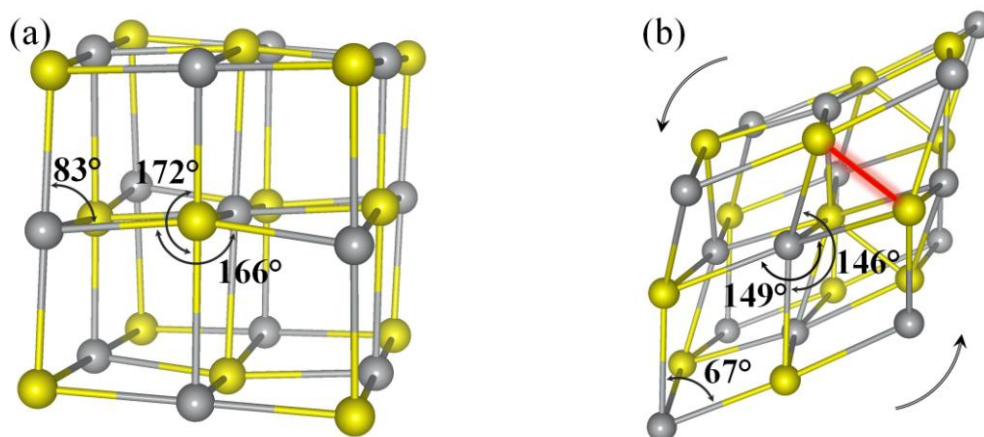
Zestawienie najczęściej spotykanych produktów rozkładu termicznego siarczanów wraz z przykładami podano w Tabeli 11 poniżej.

Tabela 11. Zestawienie typowych produktów rozkładu termicznego siarczanów metali.<sup>174</sup>

| Produkty rozkładu termicznego  | Równanie reakcji  | Przykłady  |
|--|---|--|
| <b>Bez zmiany stopnia utlenienia pierwiastków</b>  |   |  |
| tlenek metalu i SO <sub>3</sub>  | $M_{x/2}^x(SO_4)_{x/2} \rightarrow M_{x/2}^x O_{x/2} + \frac{x}{2} SO_3 \uparrow$                                   | CuSO <sub>4</sub> , PdSO <sub>4</sub> , <sup>184</sup> BeSO <sub>4</sub> ,<br>Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ,<br>PbSO <sub>4</sub> , CdSO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> |
| <b>Redukcja metalu oraz siarki, z wydzielaniem cząsteczkowego tlenu</b>  |   |  |
| metal, SO <sub>2</sub> i O <sub>2</sub>  | $M_2SO_4 \rightarrow 2 M + SO_2 + O_2$  | siarczany litowców   |
| <b>Utlenienie metalu z całkowitą lub częściową redukcją S<sup>VI</sup> do S<sup>IV</sup></b>                                 |   |  |
| wiele różnych możliwości, zwykle tlenek metalu na wyższym stopniu utlenienia oraz SO <sub>2</sub> , niekiedy SO <sub>3</sub> | $V_2^{III}(SO_4)_3 \rightarrow V_2O_5 + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$<br>$2 V^{IV}OSO_4 \rightarrow V_2O_5 + SO_3 + SO_2$ |  |
| <b>Dysproporcjonacja</b>   |   |  |
| metal oraz siarczan metalu na wyższym stopniu utlenienia   | $Cu_2SO_4 \rightarrow Cu + CuSO_4$  |  |

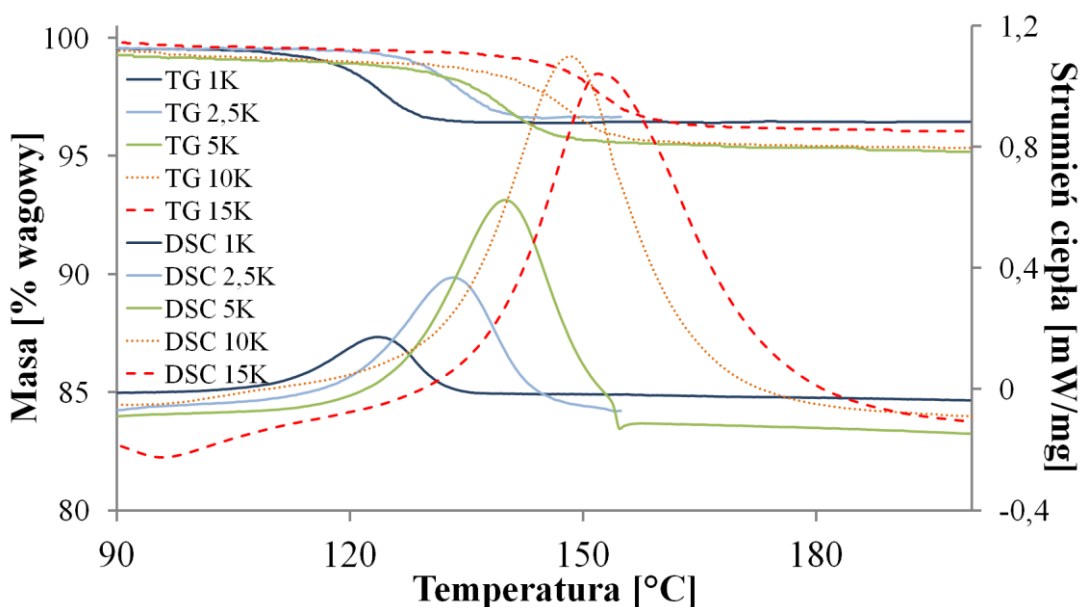
Analiza struktur krystalicznych AgSO<sub>4</sub> i Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (szczegółowo opisana w Rozdziale 11.8) pozwala na znalezienie relacji strukturalnej między tymi związkami. Jest ona dobrze widoczna na porównaniu podsieci AgS (Rysunek 38). W AgSO<sub>4</sub> jest to nieznacznie odkształcona sieć NaCl, w której kąty wiązania Ag-S-Ag mają wartość około 166°. Żeby powstała z niej podsieć AgS występująca w pirosiarczanie srebra (I), należy zmniejszyć kąt S-Ag-S do około 67° poprzez odkształcenie w sposób, jaki został pokazany na Rysunku 38b. Dzięki temu atomy siarki znajdują się w odległości odpowiadającej odległości S-S w anionie pirosiarczanowym. Zgodnie z oczekiwaniami, odległości między sąsiednimi atomami srebra i siarki w rozważanej podsieci w siarczanie Ag(II) (3,198–3,833 Å) są mniejsze niż w pirosiarczanie Ag(I) (3,485–3,891 Å).





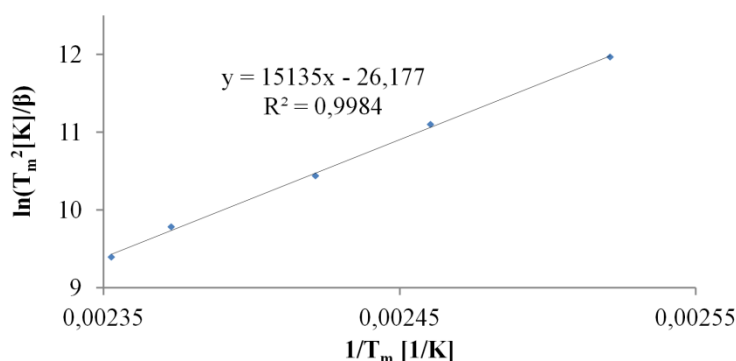
Rysunek 38. Porównanie struktur podsiatki AgS w  $\text{AgSO}_4$  (a) i  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (b). Deformacja sieci w pirosiarczanie skutkuje zmniejszeniem odległości między atomami siarki (najkrótsza odległość S-S zaznaczona jest kolorem czerwonym), co wynika z utworzenia anionu pirosiarczanowego.

Stosując metodę Kissingera<sup>157</sup> oraz metodę Coatsa-Redferna<sup>159</sup> wyznaczono energię aktywacji opisanej reakcji rozkładu termicznego  $\text{AgSO}_4$  (R. 36). W tym celu przeprowadzono pomiary TGA/DSC dla różnych szybkości ogrzewania: 1, 2,5, 5, 10 i 15 K/min w przedziale temperatur 30–200°C. Badane próbki miały masę od 5,07 do 8,30 mg. W celu możliwie skutecznego wyeliminowania błędów eksperymentalnych, pomiar korekcyjny dla danego reżimu temperaturowego był wykonywany bezpośrednio przed właściwym. Otrzymane krzywe przedstawiono na Rysunku 39.



Rysunek 39. Krzywe TG i DSC dla rozkładu  $\text{AgSO}_4$  w różnych reżimach temperaturowych. Legenda podaje szybkość ogrzewania w kelwinach na minutę.

Do analizy metodą Kissingera<sup>157</sup> użyto punktów odpowiadających maksimum pików DSC. Otrzymane wyniki zostały przedstawione w Tabeli 12. Wykres zależności  $\ln(T_m^2/\beta)$  od  $1/T_m$  wraz z regresją liniową i jej parametrami jest przedstawiony na Rysunku 40. Otrzymana tą metodą wartość  $E_{akt}$  wynosi 125,8 kJ/mol  $\text{AgSO}_4$ .

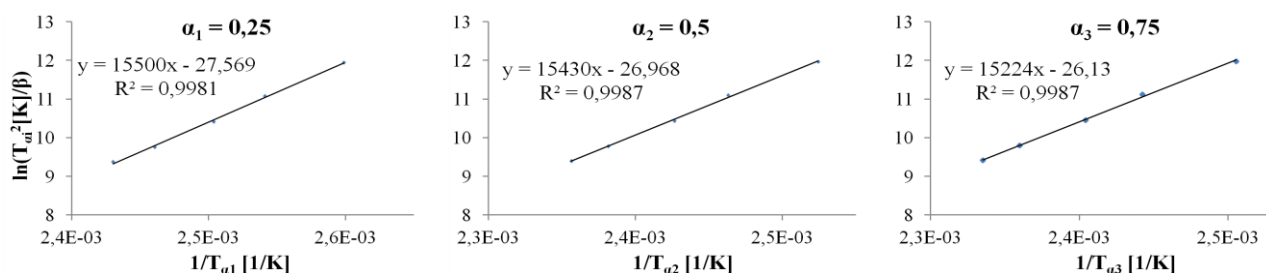


Rysunek 40. Wykres zależności  $\ln(T_m^2/\beta)$  od odwrotności temperatury pikowej DSC:  $1/T_m$  do wyznaczenia energii aktywacji rozkładu termicznego  $\text{AgSO}_4$  metodą Kissingera.

Jak wspomniano w Rozdziale 8.4.4, metoda Kissingera nie daje wiarygodnych wyników, jeżeli badany proces nie jest jednoetapowy. W celu weryfikacji tego aspektu należy wyznaczyć energię aktywacji przy pomocy metody izokonwersyjnej, dla różnych stopni przereagowania układu  $\alpha$ . Metodę Coatsa-Redferna zastosowano dla trzech stopni przemiany:  $\alpha_1 = 0,25$ ,  $\alpha_2 = 0,50$  i  $\alpha_3 = 0,75$ . Dla każdej z nich wyznaczono temperaturę, w jakiej układ osiąga zadany stopień konwersji. Jako wskaźnik przereagowania zastosowano ubytek masy. Otrzymane dane zestawiono w Tabeli 12. Wykresy zależności  $\ln(T_{ai}^2/\beta)$  od  $1/T_{ai}$  wraz z parametrami regresji liniowej przedstawiono na Rysunku 41 (strona 113). Na podstawie współczynnika kierunkowego regresji otrzymano zbliżone wartości  $E_{akt}$  dla różnych stopni konwersji  $\alpha_i$ , będące także bliskie wartości otrzymanej metodą Kissingera. Oznacza to, że rozkład termiczny  $\text{AgSO}_4$  jest procesem jednoetapowym. W związku z powyższym, jako energię aktywacji przyjęto średnią arytmetyczną czterech wartości otrzymanych metodami Kissingera oraz Coatsa-Redferna dla trzech stopni przereagowania. Stąd  $E_{akt}(\text{AgSO}_4) = 127,4$  kJ/mol.

Tabela 12. Zestawienie danych do wyznaczenia energii aktywacji procesu rozkładu termicznego  $\text{AgSO}_4$  oraz otrzymane na ich podstawie wyniki.

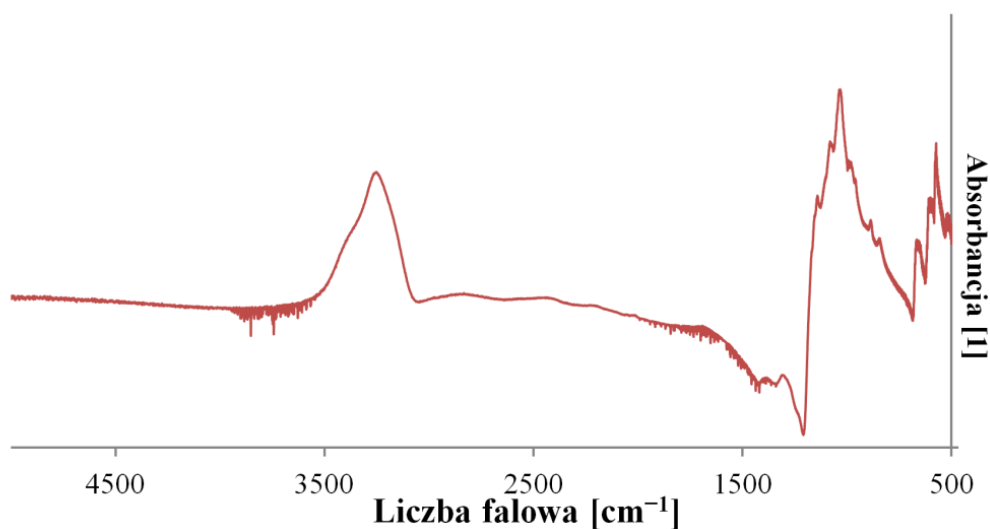
| Szybkość<br>ogrzewania:<br>$\beta$ [K/min]          | Temperatura pikowej DSC:<br>$T_m$ [°C/K] | Temperatura osiągnięcia stopnia konwersji $\alpha_i$ : |                  |                   |
|---|--|--|------------------|-------------------|
|   |  | $T_{ai}$ [K]   |                  |                   |
|   |  | $\alpha_1 = 0,25$                                      | $\alpha_2 = 0,5$ | $\alpha_3 = 0,75$ |
| 1   | 123,5/396,7                              | 119,2/392,4  | 123,0/396,2      | 126,0/399,2       |
| 2,5   | 133,3/406,7                              | 128,3/401,5  | 132,9/406,0      | 136,3/409,5       |
| 5   | 139,8/413,0                              | 134,4/407,6  | 139,0/412,1      | 142,8/416,0       |
| 10  | 148,3/421,5                              | 141,7/414,9  | 146,8/419,9      | 150,6/423,8       |
| 15  | 151,9/425,1                              | 147/420,2  | 151,3/424,4      | 155,1/428,2       |
| <b>Wyznaczona<br/><math>E_{akt}</math> (kJ/mol)</b> | <b>125,8</b>                             | <b>128,9</b>   | <b>128,3</b>     | <b>126,6</b>      |



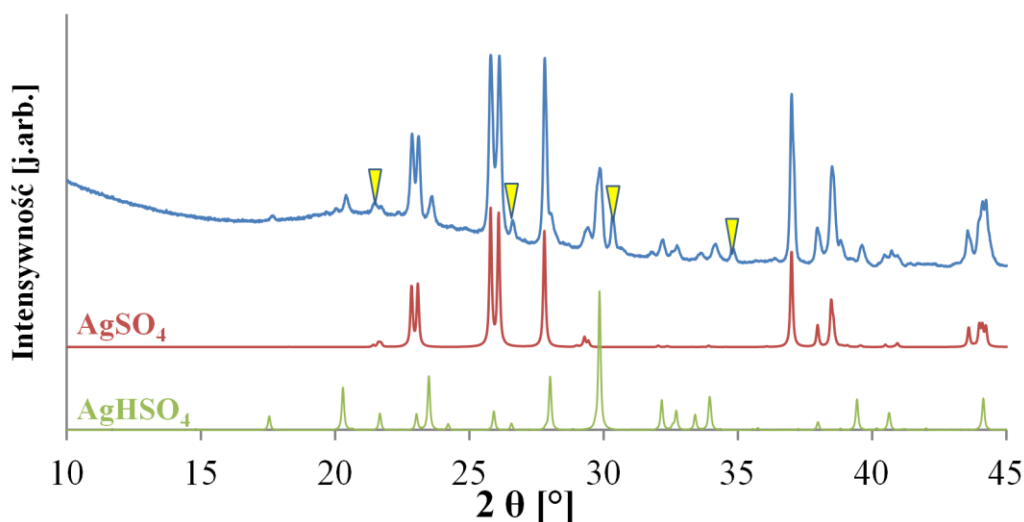
Rysunek 41. Wykresy zależności  $\ln(T_{ai}^2/\beta)$  od  $1/T_{ai}$  dla stopnia konwersji  $\alpha_1 = 0,25$ ,  $\alpha_2 = 0,5$ ,  $\alpha_3 = 0,75$  wraz z parametrami regresji liniowej.

## 11.6. Analiza produktu syntezy b)

Badania  $\text{AgSO}_4$  powstałego w reakcji opisanej równaniem R. 35 ( $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$  w aHF) wykazały, że jest on w znacznym stopniu zanieczyszczony przez  $\text{AgHSO}_4$ . Uwidocznia się to zarówno w widmie IR (Rysunek 42) poprzez obecność silnego pasma powyżej  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , świadczącym o obecności wiązań OH. Również zarejestrowany dla tej próbki dyfraktogram proszkowy (Rysunek 43) wykazuje obecność krystalicznego  $\text{AgHSO}_4$ . Z jego analizy ilość tej soli Ag(I) oszacowano na 30% masowych frakcji krystalicznej.

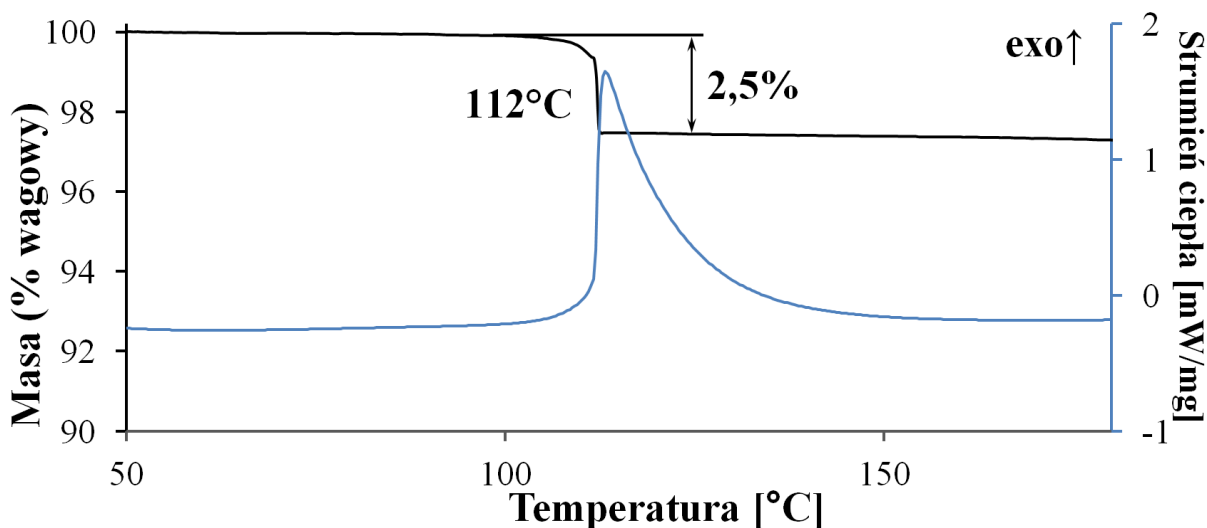


Rysunek 42. Widmo IR produktu syntezy (b). Intensywne pasmo powyżej  $3000 \text{ cm}^{-1}$  wskazuje na obecność wiązań OH.



Rysunek 43. Dyfraktogram produktu syntezy (b) (niebieska linia).  $\text{AgSO}_4$  jest zanieczyszczony dużą ilością  $\text{AgHSO}_4$  (dyfraktogram obliczony na podstawie struktury – zielona linia). Refleksy pochodzące od niezidentyfikowanego zanieczyszczenia zaznaczono żółtymi trójkątami.

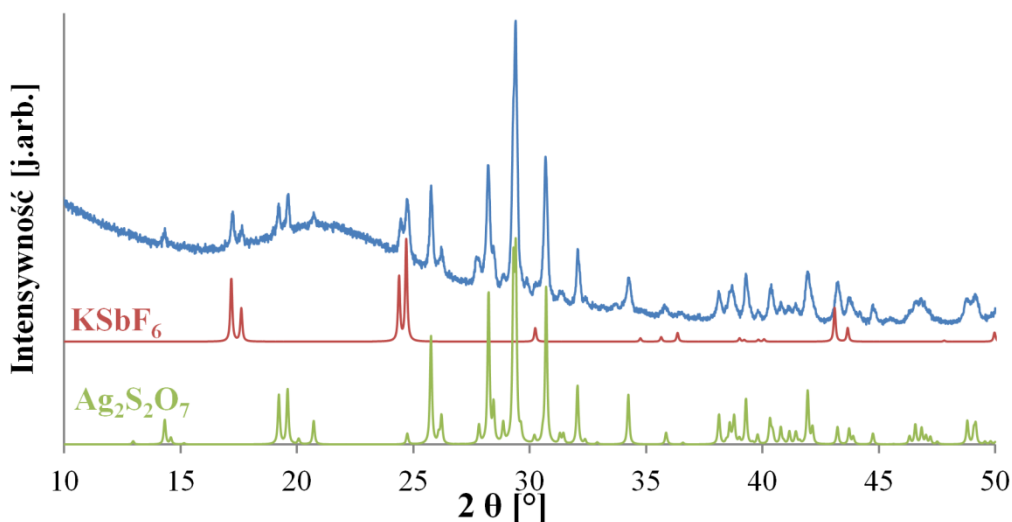
Analiza termiczna (otrzymane krzywe TG oraz DSC przedstawiono na Rysunku 44) oraz rozkład obserwowany na płycie grzejnej wykazały, że w  $112^\circ\text{C}$  produkt syntezy (b) ulega gwałtownemu, niemal natychmiastowemu i silnie egzotermicznemu rozkładowi do białego ciała stałego. W reakcji tej obserwuje się wydzielanie tlenu stanowiącego 2,5% wyjściowej masy próbki, co odpowiada zawartości  $\text{AgSO}_4$  w wyjściowej próbce na poziomie 65% masowych. Wartość ta jest zbliżona do wyniku otrzymanego z analizy dyfraktogramu.



Rysunek 44. Krzywe TG (czarna linia) i DSC (niebieska linia) dla procesu rozkładu próbki  $\text{AgSO}_4$  otrzymanego w syntezie (b). Szybkość ogrzewania  $10\text{ K/min}$ . Sądząc po nagłym spadku masy w  $112^\circ\text{C}$ , proces ten jest szybki.

Produkt syntezy (b) rozłożono także w  $130^\circ\text{C}$  na płytce teflonowej umieszczonej na płycie grzejnej wewnątrz komory rękawicowej. Widmo IR oraz dyfraktogram produktu rozkładu wykazują jedynie obecność  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  oraz  $\text{KSbF}_6$  w odmianie polimorficznej stabilnej powyżej  $+16^\circ\text{C}^{185}$  (widmo przedstawiono na Rysunku 48, str. 118). Na podstawie danych z dyfrakcji proszkowej oszacowano zawartość tej soli potasowej na około 8% masy

produktu rozkładu. Ponieważ ubytek masy w procesie rozkładu termicznego  $\text{AgSO}_4$  oraz  $\text{AgHSO}_4$  do  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  jest nieznaczny (rzędu 4–5%), zawartość  $\text{KSbF}_6$  w formie amorficznej w produkcie syntezy jest również zbliżona do 8% masy wyjściowej, tj. nierozłożonej próbki. Podsumowując, siarczan srebra (II) otrzymany w syntezie (a) zawiera (w % masowych) ok. 65%  $\text{AgSO}_4$ , 27%  $\text{AgHSO}_4$  oraz 8% amorficznego  $\text{KSbF}_6$ . Ponieważ dla takiego składu  $\text{AgHSO}_4$  stanowi 30% masy frakcji krystalicznej, wyznaczone wartości są zgodne także z ilościową analizą danych dyfrakcyjnych wyjściowego produktu.

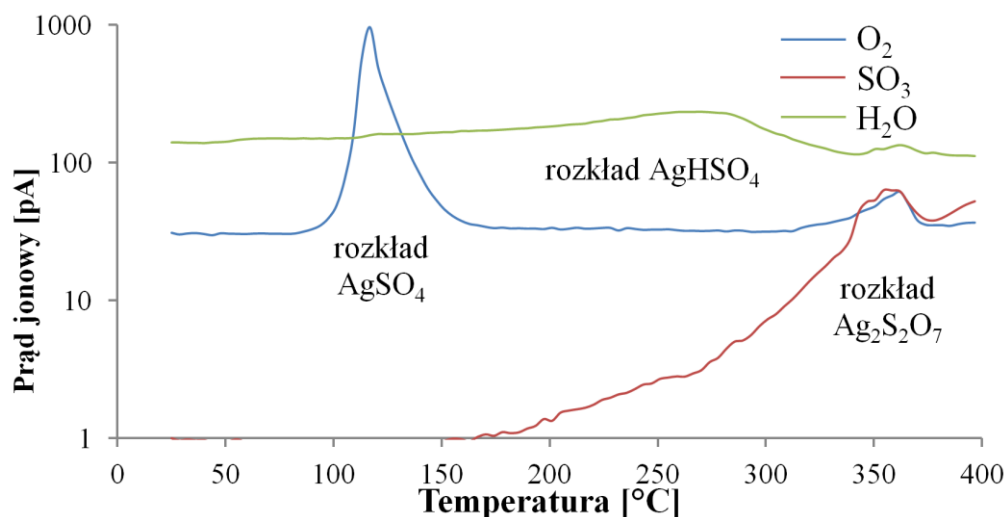


Rysunek 45. Dyfraktogram produktu rozkładu termicznego  $\text{AgSO}_4$  otrzymanego w syntezie (b) oraz dyfraktogramy wygenerowane dla  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  i  $\text{KSbF}_6$  (odmiana wysokotemperaturowa).<sup>185</sup>

Interesujący dla tej próbki jest brak endoenergetycznego piku od topnienia  $\text{AgHSO}_4$ , pomimo jego znacznej zawartości w próbce wyjściowej. Jego obecność w temperaturze powyżej 120°C (po rozkładzie  $\text{AgSO}_4$ ) jest potwierdzona przebiegiem prądu jonowego dla jonu  $\text{H}_2\text{O}^+$  rejestrowanego przez spektrometr masowy. Odpowiada on przebiegowi obserwowanemu dla rozkładu czystej próbki wodorosiarczanu z płaskim maksimum emisji wody w zakresie temperatur 270–280°C (porównaj Rysunek 46, str. 116 oraz Rysunek 47, str. 117).

Rozkład porcji tej samej próbki na płycie grzejnej w 130°C daje biały produkt, który nie wykazuje obecności  $\text{AgSO}_4$  ani  $\text{AgHSO}_4$ . Obserwowane są natomiast sygnały pochodzące od  $\text{KSbF}_6$  i  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (Rysunek 45).

Różnica w składzie produktów rozkładu przeprowadzonego w termograwimetrze oraz na płycie grzejnej może wynikać z faktu, że naczynko umieszczone w piecu jest zamknięte i posiada jedynie mały otworek, który może utrudniać i opóźniać wydobywanie się powstającej wody na tyle, że jest ona pochłaniana przez  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  z utworzeniem  $\text{AgHSO}_4$ . Potwierdza to tylko niewielki wzrost rejestrowanego sygnału pochodzącego od wody obserwowany w momencie rozkładu  $\text{AgSO}_4$  (maksymalny sygnał od tlenu) (Rysunek 46). W przypadku ogrzewania na płycie uwalniana woda ma możliwość szybkiego opuszczenia próbki przed związaniem w reakcji z  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .



Rysunek 46. Prąd jonowy (przedstawiony w skali logarytmicznej) dla cząsteczek  $O_2$  (linia niebieska),  $SO_3$  (linia czerwona dla m.c.z.=64 u co odpowiada  $SO_2^+$ ) i  $H_2O$  (linia zielona) rejestrowany w procesie rozkładu próbki z syntezy (b). Na rysunku zaznaczono procesy jakim odpowiada emisja poszczególnych gazów. Produkty fragmentacji pominięto w celu zachowania przejrzystości rysunku.

Bardzo gwałtowny ubytek masy w  $112^\circ\text{C}$ , który nie ma miejsca w przypadku czystego  $AgSO_4$ , wynika najprawdopodobniej ze wzrostu szybkości reakcji na skutek ciepła wydzielonego w trakcie krystalizacji  $KSbF_6$ .

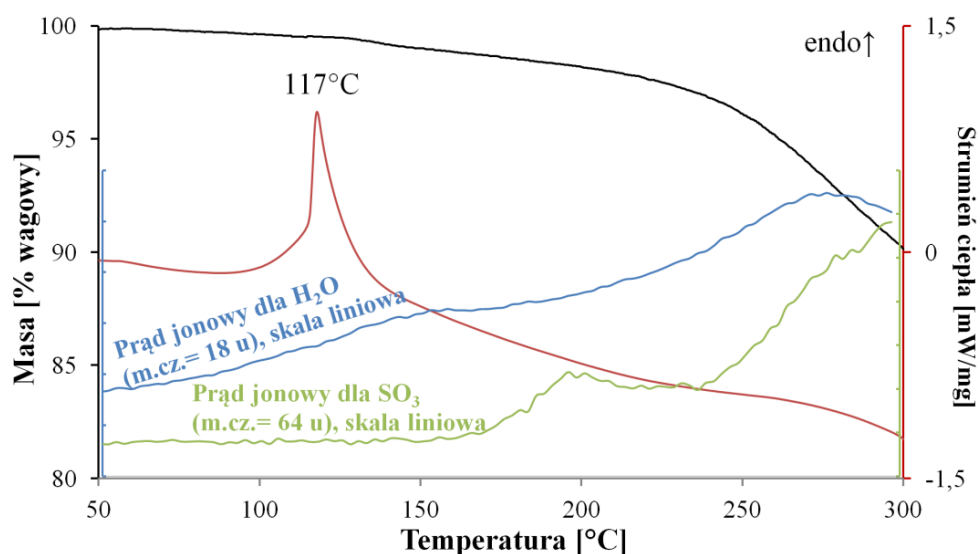
### 11.7. $AgHSO_4$ : wodorosiarczan srebra (I)

Wodorosiarczan srebra (I) został scharakteryzowany strukturalnie stosunkowo niedawno, bo dopiero w 1998<sup>186</sup> i 1999<sup>187</sup> roku przez dwie grupy badawcze. Poza strukturą krystaliczną inne właściwości nie były opisywane. Obydwie prace różnią się metodą syntezy  $AgHSO_4$  i jakością otrzymanych kryształów. Wodorosiarczan otrzymywany był poprzez wytrącenie z przesyconego roztworu  $Ag_2SO_4$  w kwasie siarkowym<sup>187</sup> lub roztworu  $Ag_2SO_4$  w mieszaninie  $H_2SO_4$  z siarczanem dimetylu,  $(CH_3)_2SO_4$ .<sup>186</sup> Dalsze oddzielenie kryształów wodorosiarczanu od kwasu albo nie było przeprowadzane,<sup>187</sup> albo zostało wykonane przy pomocy siarczanu dimetylu.<sup>186</sup>

W celu lepszego zrozumienia zachowania powyżej  $110^\circ\text{C}$  produktu syntezy (b) zawierającego  $AgHSO_4$ , konieczne było otrzymanie czystego wodorosiarczanu srebra (I) i zbadanie jego rozkładu termicznego. Sól tę otrzymano poprzez wytrącenie  $AgHSO_4$  z przesyconego roztworu  $Ag_2SO_4$  w  $H_2SO_4$ . Do odmycia kwasu siarkowego został użyty kwas trifluoroctowy. Wykazuje on zdolność do mieszania się z  $H_2SO_4$  a także jest bardzo lotny i w przeciwieństwie do siarczanu dimetylu nie jest silnie toksyczny. Tożsamość otrzymanego produktu została sprawdzona przy pomocy proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej.

Rozkład zbadano w termograwimetrze dla próbki o masie 9,32 mg przy szybkości ogrzewania równej 10 K/min w zakresie  $25\text{--}300^\circ\text{C}$ .





Rysunek 47. Krzywe TG (czarna linia) i DSC (czerwona linia) dla rozkładu termicznego  $\text{AgHSO}_4$  z nałożonymi wykresami zależności prądów jonowych dla  $\text{H}_2\text{O}$  (niebieska linia) i  $\text{SO}_3$  (zielona linia, dla  $m.c.z.=64$  u co odpowiada  $\text{SO}_2^+$ ) w funkcji temperatury. Szybkość ogrzewania: 10 K/min.

Zauważalny na krzywej TG rozkład termiczny  $\text{AgHSO}_4$  rozpoczyna się w temperaturze jego topnienia, czyli w  $117^\circ\text{C}$ , chociaż wzrost poziomu emisji wody jest obserwowany już powyżej  $50^\circ\text{C}$  (Rysunek 47). Powyżej  $155^\circ\text{C}$  obserwowany jest wzrost prądu jonowego odpowiadającego masie cząsteczkowej 64 u, co odpowiada cząsteczce  $\text{SO}_2^+$  pochodzącej z fragmentacji  $\text{SO}_3$ . Spadek masy aż do temperatury  $230^\circ\text{C}$  jest powolny, natomiast powyżej jej znacznie przyspiesza, głównie ze względu na rozkład  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  do  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  z wydzielaniem  $\text{SO}_3$ . Sygnał pochodzący od wody ma swoje maksimum w temperaturze  $280^\circ\text{C}$ . W temperaturze  $300^\circ\text{C}$  prąd jonowy od  $\text{SO}_2^+$  wciąż rośnie, a krzywa TG wskazuje na ubytek masy, co wskazuje na przyspieszanie procesu rozkładu pirosiarczynu.

Produktem rozkładu  $\text{AgHSO}_4$  jest pirosiarczan srebra (I):  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , zgodnie z równaniem:



Jak wykazuje eksperyment polegający na ogrzaniu  $\text{AgHSO}_4$  na płycie grzejnej w temperaturze  $220^\circ\text{C}$ , po 10 minutach dehydratacja wodorosiarczynu jest zakończona a utworzony w wyniku rozkładu pirosiarczynu  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  stanowi 4% masy próbki, co zostało stwierdzone na podstawie analizy dyfraktogramu i widma IR dla produktu tego procesu (patrz Rysunek 48, strona 118 i Rysunek 51, strona 123 w Rozdziale 11.8 dotyczącym własności  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ).

Rozbieżność w stopniu przebiegu rozkładu  $\text{AgHSO}_4$  do  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  w temperaturze  $220^\circ\text{C}$  pomiędzy rozkładem prowadzonym w termograwimetrze i na płycie grzejnej może wynikać z faktu, że w pierwszym przypadku próbka jest umieszczona w tygielku, który ma wyjście jedynie w formie małego otworu. Może to powodować dłuższy kontakt wydzielanej wody z powstającym  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , który wiąże ją z ponownym utworzeniem  $\text{AgHSO}_4$ . Analogiczny

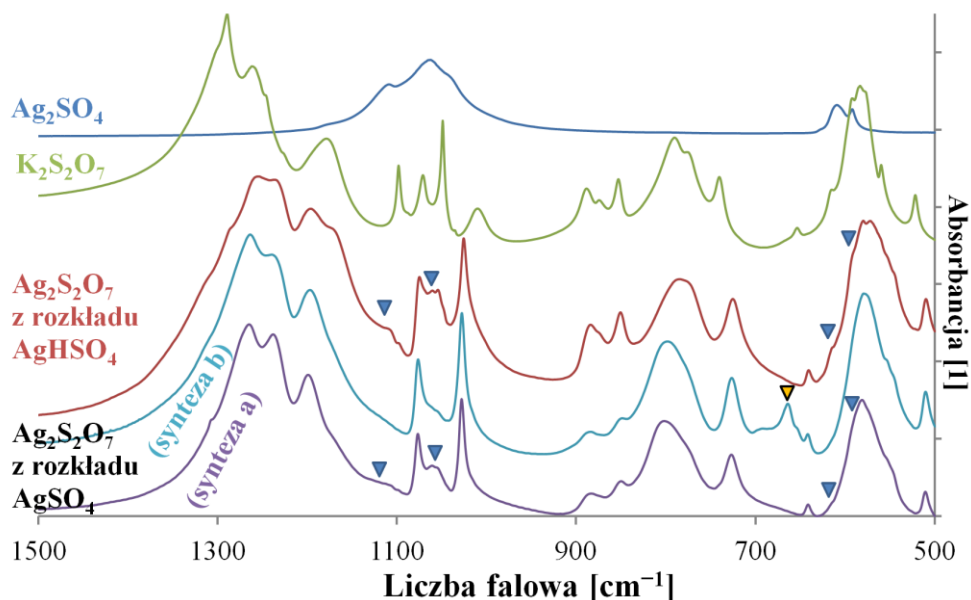
mechanizm był proponowany w poprzednim rozdziale w celu wyjaśnienia różnic w produktach rozkładu  $\text{AgSO}_4$  otrzymanego w syntezie (b), gdzie również obserwuje się emisję wody z maksimum ok.  $280^\circ\text{C}$ , natomiast na płycie grzejnej proces powoduje całkowitą dehydratację już w  $130^\circ\text{C}$ . Dodatkowym czynnikiem opóźniającym opuszczenie wody z badanej próbki jest dość duża szybkość ogrzewania równa  $10\text{ K/min}$ . Może to powodować przesunięcie w kierunku wyższych temperatur procesów o znacznej barierze kinetycznej. Przypuszczalnie przy dużo mniejszej szybkości ogrzewania, rzędu  $1\text{ K/min}$ , emisja wody byłaby zakończona w znacznie niższej temperaturze.

## 11.8. $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ : pirosiarczan srebra (I)

Dane literaturowe na temat pirosiarczanu srebra (I) są bardzo skąpe i obejmują jedynie dane na temat syntezy z  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  i  $\text{SO}_3$ ,<sup>188</sup> ciśnienia równowagowego  $\text{SO}_3$  nad mieszaniną  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  i  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  w zakresie temperatur  $347\text{--}491^\circ\text{C}$ ,<sup>188</sup> produktów rozkładu termicznego<sup>188</sup> i hydrolizy<sup>189</sup> oraz pozycji refleksów na debajogramie.<sup>189</sup>

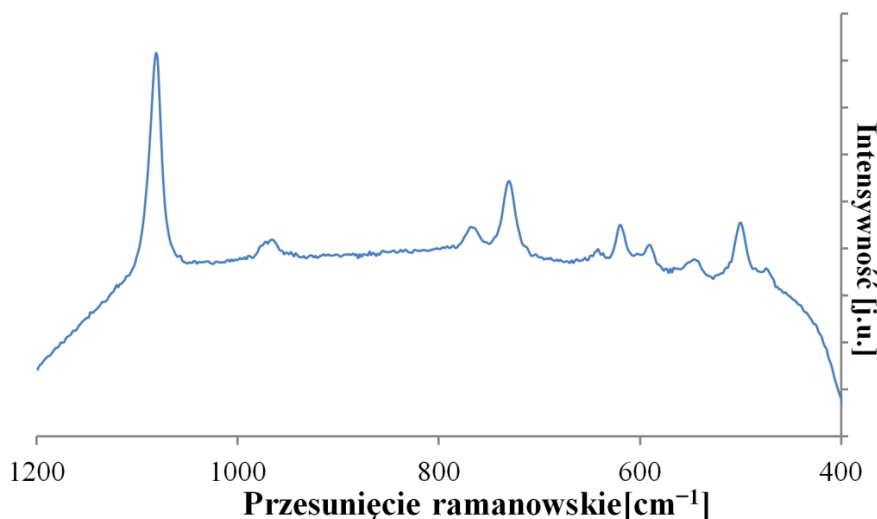
### 11.8.1. Synteza i widma oscylacyjne

Pirosiarczan srebra otrzymano poprzez rozkład  $\text{AgSO}_4$  z syntezy (a) lub (b) w, odpowiednio,  $170^\circ\text{C}$  lub  $160^\circ\text{C}$  albo poprzez rozkład  $\text{AgHSO}_4$  w  $220^\circ\text{C}$ , zgodnie z równaniem R. 38. Wszystkie te procesy były prowadzone na płycie grzejnej.



Rysunek 48. Widma IR  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  otrzymanego poprzez rozkład termiczny: czystego  $\text{AgSO}_4$  w  $170^\circ\text{C}$  (fioletowa linia),  $\text{AgSO}_4$  z syntezy (b) w  $160^\circ\text{C}$  (błękitna linia)  $\text{AgHSO}_4$  w  $220^\circ\text{C}$  (czerwona linia) wraz z zaznaczonymi pasmami od zanieczyszczenia  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (niebieskie trójkąty, widmo: linia w kolorze niebieskim) oraz widmo  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (zielona linia). Żółty trójkąt oznacza pasmo pochodzące od  $\text{KSbF}_6$ .





Rysunek 49. Widmo ramanowskie  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  otrzymanego poprzez rozkład  $\text{AgSO}_4$  w  $170^\circ\text{C}$ .

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  jest to biały i łatwo zbrylający się w trakcie rozcierania proszek. Widma IR zarejestrowane w pastylce z KBr otrzymanych w ten sposób produktów zostały zestawione z widmami  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  oraz  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  na Rysunku 48. Produkt rozkładu  $\text{AgHSO}_4$  w  $220^\circ\text{C}$  wykazuje nieznaczne zanieczyszczenie siarczanem srebra (I), o czym świadczą pasma pochodzące od  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  zaznaczone na Rysunku 48 niebieskimi trójkątami. Analiza dyfraktogramu proszkowego tej próbki (przedstawiona poniżej) wykazała, że  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  stanowi ok. 4% jej masy. Produkt rozkładu  $\text{AgSO}_4$  z syntezy (a) (tj. siarczanu o wysokiej czystości) w  $170^\circ\text{C}$  jest również zanieczyszczony  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , jednak w znacznie mniejszym stopniu niż w przypadku rozłożonego w  $220^\circ\text{C}$   $\text{AgHSO}_4$ . Produkt rozkładu  $\text{AgSO}_4$  otrzymanego z  $\text{K}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  (synteza a) na płycie grzejnej w temperaturze  $160^\circ\text{C}$  nie wykazuje zanieczyszczenia siarczanem srebra (I), jednak na jego widmie IR widoczne jest pasmo przy  $666\text{ cm}^{-1}$  pochodzące od  $\text{KSbF}_6$ . Brak  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  wynika najprawdopodobniej ze znacznie krótszego czasu potrzebnego do rozłożenia tej próbki, ponieważ, jak wynika z krzywej TG (Rysunek 44), jest to proces niemal natychmiastowy, w przeciwieństwie do rozkładu czystego  $\text{AgSO}_4$ . Dzięki obecności różnych zanieczyszczeń w poszczególnych próbkach możliwe było wyodrębnienie pasm pochodzących od  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Tabela 13. Zestawienie położenia i intensywności pasm w widmie IR i ramanowskim dla  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  i  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  wraz z szacunkowym przypisaniem pasm.

| $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ |                            | $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ |                            | Przypisanie drgań    |
|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------|
| IR ( $\text{cm}^{-1}$ )           | Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) | IR ( $\text{cm}^{-1}$ )          | Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                      |
| 1307 vw, sh                       |                            | 1302 s                           | 1276                       |                      |
| 1264 vs                           |                            | 1262 s                           | 1253                       |                      |
| 1237 vs                           |                            |                                  |                            |                      |
| 1200 s                            |                            |                                  |                            |                      |
| 1076 m                            | 1081 vs                    | 1096 s                           | 1095                       | $\nu(\text{S-O})$    |
| 1028 m                            |                            | 1050 s                           | 1065                       |                      |
|                                   | 972 w                      |                                  |                            |                      |
|                                   | 966 w                      |                                  |                            |                      |
| 884 w                             |                            |                                  | 743                        |                      |
| 850 w                             |                            | 857 w                            |                            |                      |
| 801 m                             |                            |                                  |                            |                      |
| 779 w, sh                         | 768 w                      | 780 s                            |                            | $\nu(\text{SOS})$    |
|                                   | 765 w                      |                                  |                            |                      |
| 727 m                             | 730 m                      | 738 m                            |                            |                      |
| 641 w                             | 643 w                      | 652 m                            | 651                        |                      |
|                                   | 620 m                      | 585 s                            | 598                        |                      |
| 581 s                             | 591 w                      | 563 m                            | 554                        |                      |
| 551 w, sh                         | 553 w, sh                  | 527 m                            | 509                        | $\delta(\text{OSO})$ |
|                                   | 546 w                      | 467 m                            |                            |                      |
| 510 w                             | 500 m                      |                                  |                            |                      |
|                                   | 475 w                      |                                  |                            |                      |
|                                   | 344 w                      | 340 m                            | 321                        |                      |
|                                   | 331 w                      |                                  |                            |                      |

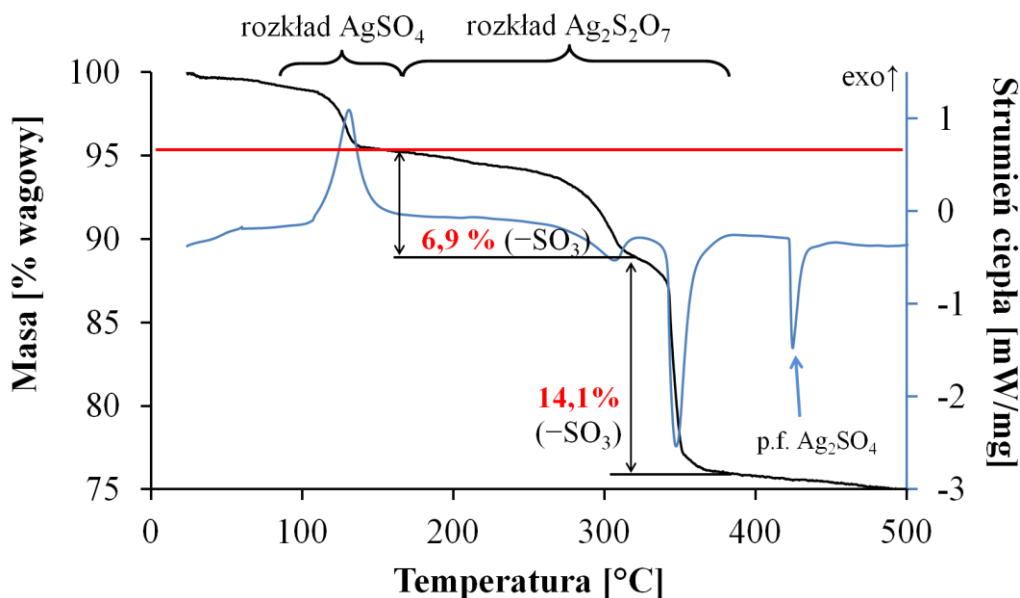
Widmo Ramana zostało zmierzone dla  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  powstałego w rozkładzie  $\text{AgSO}_4$  z syntezy (a) ( $\text{AgF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) w  $170^\circ\text{C}$ . Nie obserwuje się na nim pasm pochodzących od  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .<sup>\*</sup> Ze względu na własności filtra stosowanego do odcięcia linii rayleighowskiej, zakres pomiaru rozpoczyna się od  $300\text{ cm}^{-1}$ . Zestawienie położenia pasm zarówno widma w podczerwieni (dane dla rozłożonego w  $160^\circ\text{C}$   $\text{AgSO}_4$  z syntezy b), jak i ramanowskich dla  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  i  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  zostało zamieszczone w Tabeli 13.

W porównaniu do widma  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ <sup>190</sup> drgania rozciągające mostka O-S-O (znajdujące się w zakresie  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ) są nieznacznie przesunięte w stronę niższych częstości. Ze względu na brak drgań rozciągających powyżej  $1300\text{ cm}^{-1}$  wnioskować można, że w  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  wszystkie niemoistkowe atomy tlenu koordynują do atomów srebra.

<sup>\*</sup> Widmo Ramana było mierzone dla innej próbki rozłożonego w  $170^\circ\text{C}$   $\text{AgSO}_4$  niż tej, dla której było zarejestrowano widmo IR przedstawione na Rysunku 48.

### 11.8.2. Rozkład termiczny

Analizę termiczną  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  wykonano na podstawie pomiaru wykonanego dla  $\text{AgSO}_4$  (otrzymanego w syntezie (a), tj z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{AgF}_2$ ) w zakresie temperatur 30–500°C z szybkością ogrzewania równą 10 K/min. Otrzymane krzywe TG i DSC przedstawiono na Rysunku 50.



Rysunek 50. Krzywe TG (czarna linia) i DSC (niebieska linia) dla rozkładu termicznego  $\text{AgSO}_4$  w zakresie temperatur 30–500°C. Szybkość ogrzewania 10K/min. Powyżej 170°C obserwowany jest wyłącznie rozkład  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Czerwona linia oznaczono masę odpowiadającą  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  powstałemu w wyniku rozkładu  $\text{AgSO}_4$ . Wartości procentowych ubytków masy odnoszą się do masy  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  a nie wyjściowego  $\text{AgSO}_4$ .

Proces rozkładu termicznego  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  jest dwuetapowy. W zakresie 170–320°C ubytek masy wynosi 6,9% względem masy pirosiarczany srebra (I).<sup>\*</sup> Jest to etap, w którym próbka traci masę powoli do 270°C, przy czym efekt cieplny, jaki temu towarzyszy jest nieznaczny. Powyżej 270°C obserwowany jest wyraźny endotermiczny pik z maksimum w 305°C. Drugi etap przebiegający w temperaturach 320–370°C jest znacznie szybszy i bardziej endoenergetyczny (pik w 346°C) niż etap pierwszy. Spadek masy jest około 2 razy większy i wynosi 14,1% względem masy wyjściowego  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Zatem łączny ubytek masy w procesie rozkładu termicznego pirosiarczany srebra (I) jest równy 21%. Na każdym z etapów jedynym wydzielanym gazem jest  $\text{SO}_3$ . Dalsze ogrzewanie próbki nie powoduje ubytku masy (obserwowany na Rysunku 50 spadek powyżej 400°C prawdopodobnie jest wynikiem dryfu wskazań wagi). Endotermiczny pik w 424°C na krzywej DSC świadczy o obecności  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  w próbce w tej temperaturze. Widmo IR produktu rozkładu termicznego  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  wykazuje obecność jedynie siarczany srebra (I). Dane przedstawione powyżej dobrze korespondują z następującym równaniem rozkładu  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ :

<sup>\*</sup> Wartości ubytku masy w kolejnych etapach rozkładu termicznego  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  podane w tej pracy nieznacznie różnią się od tych przedstawionych w literaturze (ESI do pracy<sup>174</sup>). Różnice te nie wpływają na jakościowy opis procesu rozkładu termicznego  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .



Dwuetapowość procesu nie musi oznaczać, że tworzy się pośredni produkt rozkładu pomiędzy  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  i  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Świadczy o tym obecność  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (powstałego z rozkładu pirosiarczynu srebra (I)) obok  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  w produkcie rozkładu  $\text{AgHSO}_4$  w  $220^\circ\text{C}$ . Obserwacja dwóch etapów rozkładu przypuszczalnie wynika z bariery kinetycznej procesu. Istotna jest tu także obserwacja poczyniona przez dr. Zorana Mazeja, który otrzymał czysty  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  umieszczając  $\text{AgSO}_4$  na 48 godzin już w temperaturze  $170^\circ\text{C}$ . Sugeruje to znaczną energię aktywacji procesu wydzielania  $\text{SO}_3$  z  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

### 11.8.3. Struktura krystaliczna

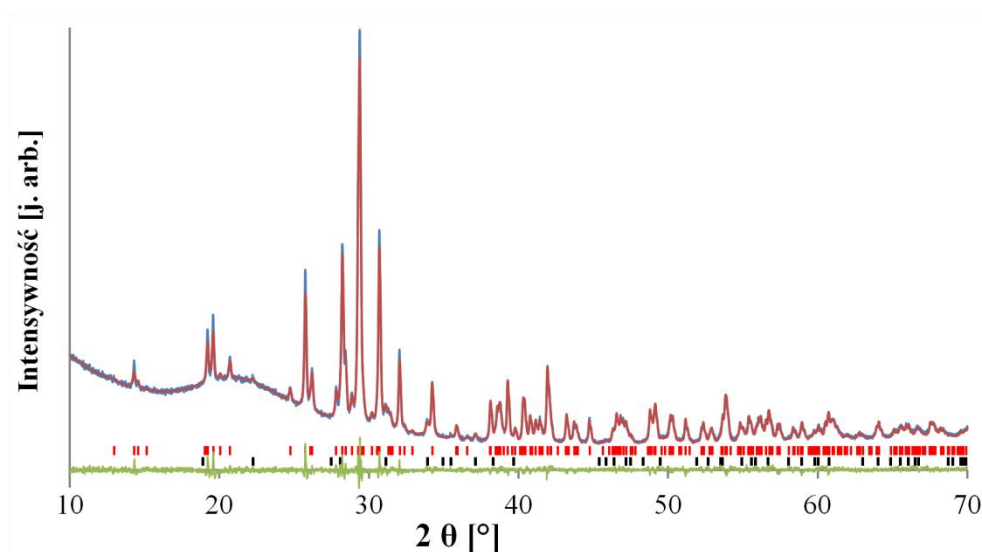
Ze względu na najlepszą jakość pomiaru, w celu określenia struktury krystalicznej wykorzystano dane dla pirosiarczynu srebra (I) otrzymanego z rozkładu termicznego  $\text{AgHSO}_4$  w  $220^\circ\text{C}$  umieszczonego w kapilarze kwarcowej o średnicy 0,3 mm. Pomiar wykonano na dyfraktometrze Bruker D8 Discover z lampą miedziową. Zastosowano poprawkę na absorpcję dla  $\mu \cdot r = 22$ . Otrzymane dane (Rysunek 51, niebieska linia) zaindeksowano w programie X-Cell zaimplementowanym w pakiecie Materials Studio 5.0. Otrzymano komórkę jednoskośną o parametrach zbliżonych do komórki elementarnej  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ <sup>191</sup> przekształconej przez macierz (0 1 0, 1 0 0, 0 0  $\bar{1}$ ). Udokładnienie pozycji atomów przeprowadzili dr Armand Budzianowski z Centrum Nowych Technologii UW oraz dr Bartłomiej Gawel wykorzystując do tego celu program TOPAS 4.2. Parametry tak otrzymanej komórki elementarnej zostały zebrane w Tabeli 14. Na początkowych etapach udokładniania struktury geometria anionu została usztywniona przy użyciu więzów, które w miarę zbierania struktury były osłabiane, aż w końcu zostały całkowicie wyeliminowane. Wszystkie atomy danego pierwiastka miały identyczne izotropowe elipsoidy drgań termicznych. W celu zapobieżenia zbytniego zbliżania się atomów, wprowadzona została funkcja kary dla wiązań S-O krótszych niż 1,42 Å. Opis obserwowanych profili został przeprowadzony przy użyciu Fundamental Parameters Approach, przy czym sygnał tła pochodzący od amorficznej kapilary kwarcowej został opisany wielomianem Czebyszowa 30-go rzędu. Analiza dyfraktogramu wykazała obecność ok. 4%  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  jako zanieczyszczenia.

Struktura krystaliczna  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  została zdeponowana w bazie ICSD i otrzymała numer 423166.

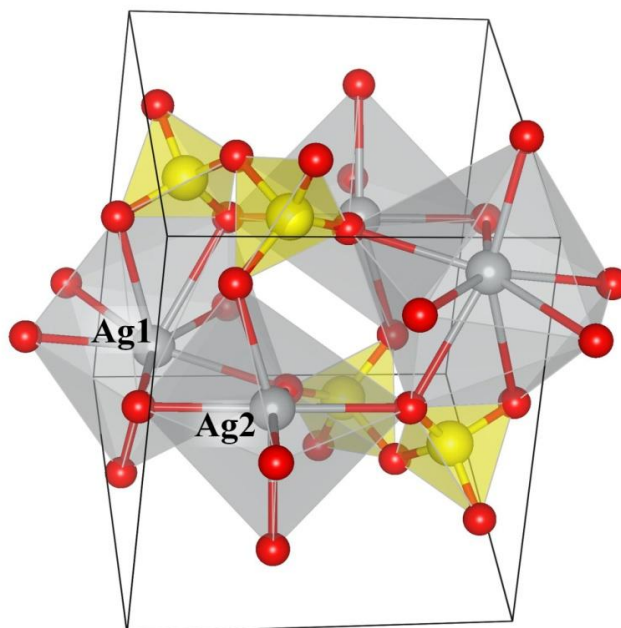
Tabela 14. Parametry udokładniania oraz struktury  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .<sup>174</sup>

| Grupa przestrzenna |                           | $P\bar{1}$              |                       |
|--------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| V                  | 287,90 (1) Å <sup>3</sup> | Z                       | 2                     |
| $\rho$             | 4,53 g/cm <sup>3</sup>    | $\mu(\text{CuK}\alpha)$ | 61,6 mm <sup>-1</sup> |
| a                  | 6,8199 (1) Å              | $\alpha$                | 86,855 (1)°           |
| b                  | 6,8462 (1) Å              | $\beta$                 | 63,055 (2)°           |
| c                  | 6,93734 (9) Å             | $\gamma$                | 85,841 (1)°           |
| $R_B$              | 0,97%                     | $R_{wp}^*$              | 3,16%                 |
| $R_p^*$            | 2,37%                     | GOF                     | 1,81                  |

\* wartości obliczone bez odcięcia tła

Rysunek 51. Dyfraktogram eksperymentalny (linia niebieska), obliczony (linia czerwona) i różnicowy (linia zielona) dla udokładnionej struktury  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (pozycje refleksów zaznaczone czerwonymi kreskami) z  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (pozycje refleksów zaznaczone czarnymi kreskami) jako zanieczyszczeniem.

Komórka elementarna  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  zawiera dwa symetrycznie nierównoważne atomy srebra różniące się liczbą koordynacyjną. Ich oznaczenie jako Ag1 i Ag2 zostało przedstawione na Rysunku 52. Atom Ag1 koordynuje do ośmiu atomów tlenu, przy czym można wyróżnić wiązania krótsze, tworzące zdeformowany kwadrat, o długościach w zakresie od 2,417(9) Å do 2,662(14) Å oraz dłuższe o długościach od 2,751(17) Å do 2,946(15) Å. Duże odległości Ag-O dla Ag1 powodują, że parametr  $BVS$  dla tego atomu jest równy 0,893. Atom Ag2 koordynuje do sześciu atomów tlenu będących w formie zdeformowanego oktaedru. Wiązania Ag2-O są krótsze niż wiązania Ag1-O, co skutkuje większym  $BVS$  dla Ag2 równym 1,284. Ze względu na zbyt małą ilość refleksów ograniczoną wartością  $\sin\Theta/\lambda$  dla otrzymanego dyfraktogramu można przypuszczać, że rozbieżności  $BVS$  od 1 wynikają z niedoskonałości pomiaru. Co więcej, atomy tlenu rozpraszają promieniowanie rentgenowskie dużo słabiej niż atomy srebra czy siarki, zatem ustalenie ich dokładnego położenia jest trudne i wymaga danych bardzo dobrej jakości.



Rysunek 52. Komórka elementarna  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Szare kule: Ag, żółte kule: S, czerwone kule: O.

W strukturze  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  znajduje się tylko jeden krystalograficznie niezależny anion pirosiarczanowy, którego geometria jest zbliżona do obserwowanej w  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Mostek S-O-S jest asymetryczny, przy czym różnica w długości wiązań jest znacznie większa ( $1,671(16) \text{ \AA}$  i  $1,536(14) \text{ \AA}$ ) niż dla soli sodowej ( $1,6524 \text{ \AA}$  i  $1,6063 \text{ \AA}$ ). W przypadku pirosiarczanu potasu mostek S-O-S jest symetryczny ze względu na położenie atomu tlenu na osi dwukrotnej. Wartość kąta S-O-S jest z kolei podobna w  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  i  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  i dla soli Ag(I) ma on  $125,6(8)^\circ$ , natomiast dla soli Na(I) jest to wartość  $125,7^\circ$ . Mostkujący atom tlenu nie tworzy wiązań do atomów srebra. Zgodnie z przypuszczeniami płynącymi z widm IR, wszystkie pozostałe atomy tlenu tworzą wiązania do atomów srebra.

## 11.9. Produkt reakcji $\text{AgSO}_4$ i $\text{SO}_3$

Odporność  $\text{SO}_3$  na utlenianie przez  $\text{AgF}_2$  była inspiracją do wypróbowania podatności innych soli srebra na reakcję z trójtlenkiem siarki. Jedną z przetestowanych substancji był  $\text{AgSO}_4$ .

### 11.9.1. Synteza

Równanie spodziewanej reakcji pomiędzy  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$  przedstawia się następująco:



Syntezy były prowadzone na dwa sposoby opisane poniżej:

(a) Równomolowe ilości  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$  umieszczono w reaktorze a następnie wlano do niego perfluorodekalinę ( $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ ) do poziomu pozwalającego na zanurzenie wszystkich stałych reagentów. Następnie reaktor zatkano i umieszczono na 3 godziny na płycie grzejnej o temperaturze  $90^\circ\text{C}$ . Po tym czasie otworzono reaktor w celu odparowania węglowodoru. Produktem jest brązowy proszek.

Perfluorodekalina w tej reakcji miała służyć jako rozpuszczalnik  $\text{SO}_3$ .<sup>192</sup>

(b)  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$  umieszczono w reaktorze, po czym zamknięto go i zostawiono w temperaturze pokojowej na 12 godzin. Po tym czasie nie widać śladów  $\text{SO}_3$  a produktem jest brązowy proszek, zdecydowanie różny w wyglądzie od czarnego  $\text{AgSO}_4$ . Użyto następujących stosunków molowych  $\text{AgSO}_4:\text{SO}_3$ : 1:1, 2:1 oraz 2:1,5.

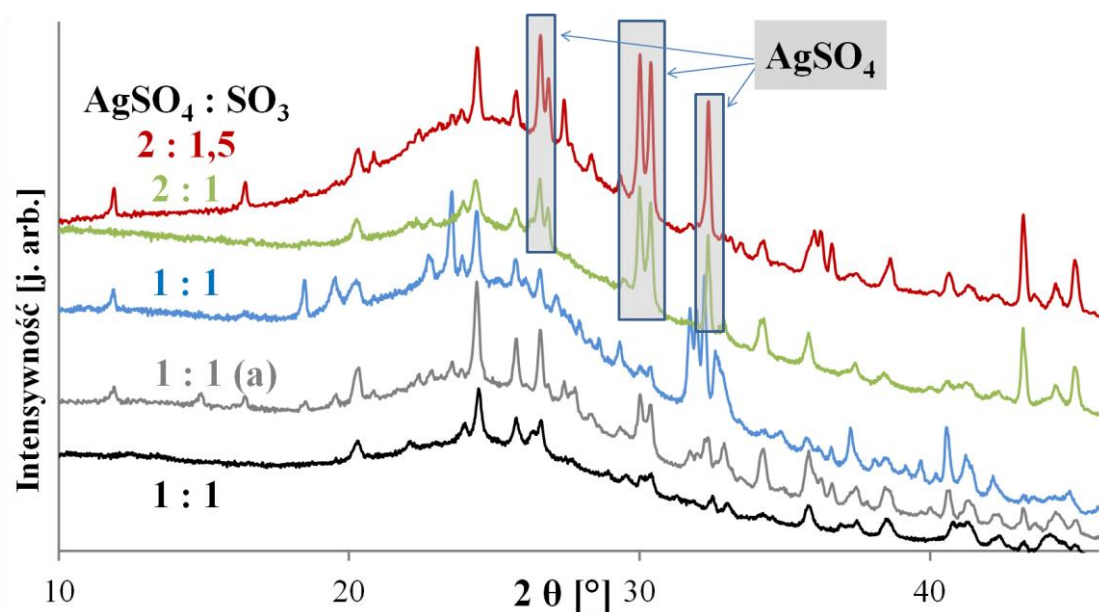
Niektóre próbki po otwarciu reaktora wydzielały tlen, co objawiało się wzrostem wskazania czujnika tlenu w komorze rękawicowej. Nie obserwowano tego dla każdej próbki. Przypuszczalnie na rejestrację podwyższonego poziomu tlenu wpływało położenie reaktora względem czujnika oraz niewielka ilość wydzielanego tlenu.

Nie badano masy produktów po otwarciu reaktorów, ponieważ ewentualny jej spadek mógłby być spowodowany wydzieleniem tlenu lub sublimacją nieprzereagowanego  $\text{SO}_3$ . Dodatkowo wnioskowanie na podstawie masy utrudniał fakt pracowania z małymi ilościami związków (do 100 mg) oraz dokładność dostępnej wagi (1 mg).

### ***11.9.2. Analiza proszkową dyfrakcją rentgenowską***

Dyfraktogramy proszkowe (zarejestrowane na dyfraktometrze PANalytical X'Pert Pro z lampą kobaltową) próbek otrzymanych w kolejnych syntezach (Rysunek 53) wskazują, że za każdym razem otrzymywana jest mieszanina różnych faz krystalicznych. W przypadku zastosowania nadmiaru  $\text{AgSO}_4$  w syntezie, widoczne są refleksy odpowiadające nieprzereagowanemu siarczanowi (najintensywniejsze zaznaczono szarymi prostokątami na Rysunku 53). Istotna jest obserwacja, że każda próbka produktu reakcji  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$  po roztarciu w moździerzu zmieniała stopniowo barwę z brązowej na czarną. Schłodzenie do ok.  $-35^\circ\text{C}$  moździerza, w którym rozcierany był badany proszek, spowalniało ten proces. Wskazuje to na nietrwałość termiczną produktu.





Rysunek 53. Zestawienie dyfraktogramów dla produktów pięciu różnych reakcji  $\text{AgSO}_4$  z  $\text{SO}_3$ . Stosunek  $\text{AgSO}_4:\text{SO}_3$  użyty w procesie syntezy został przedstawiony na wykresie. Najintensywniejsze refleksy pochodzące od  $\text{AgSO}_4$  obecnego w próbkach, do otrzymania których użyto molowego nadmiaru tego siarczanu, oznaczono szarymi prostokątami. Kolorem szarym oznaczono dyfraktogram produktu syntezy (a).

Na zestawionych dyfraktogramach można zaobserwować wspólne refleksy pochodzące od fazy, która występuje w każdej z mierzonych próbek. Jednak obecność dużej liczby niepowtarzalnych refleksów od zanieczyszczeń uniemożliwia przeprowadzenie indeksacji i próby rozwiązania struktury. Nie obserwuje się refleksów od  $\text{SO}_3$  lub  $\text{AgHSO}_4$  w żadnej z otrzymanych próbek. Na dyfraktogramach produktu syntezy (a) oraz niemal wszystkich produktów syntez prowadzonych według metody (b) widoczne jest zanieczyszczenie  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (dla produktu, którego dyfraktogram jest przedstawiony niebieską linią bardzo niewielka intensywność refleksów nie pozwala jednoznacznie stwierdzić obecności  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ). Na obecnym etapie badań nie można stwierdzić czy zanieczyszczenie to powstaje ze spontanicznego rozkładu badanych próbek czy też jest wynikiem rozcierania w moździerzu.

Problemem w analizie danych proszkowych okazał się także bardzo wysoki poziom szumów wynikający z dużej absorpcji promieniowania. W celu zmniejszenia absorpcji wykonano próby rozprowadzenia analizowanego proszku na ściankach kapilary a także rozcieńczenia go fluorkiem litu lub azotkiem boru. Żadna z tych metod nie dała zadowalającego rezultatu.

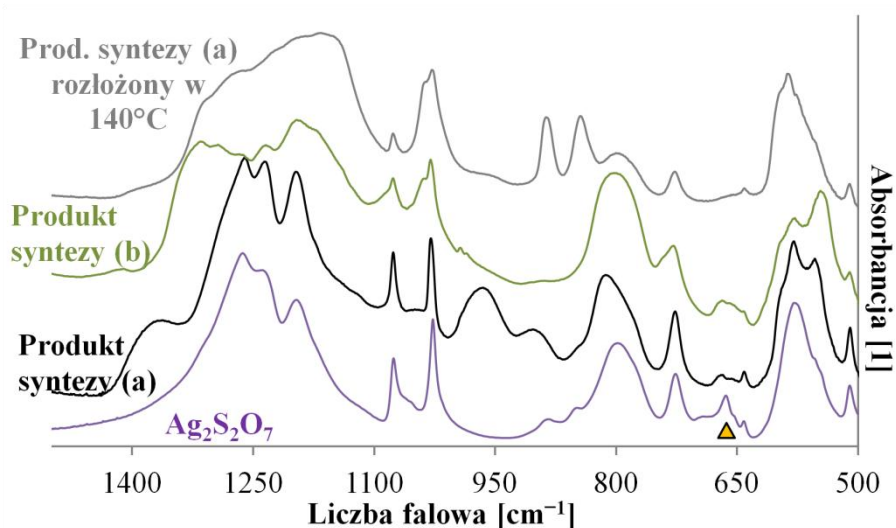
### 11.9.3. Analiza spektroskopią IR

Widma IR wykonano dla produktu syntezy (a) oraz produktu syntezy (b) przeprowadzonych na równomolowych mieszaninach  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$ .

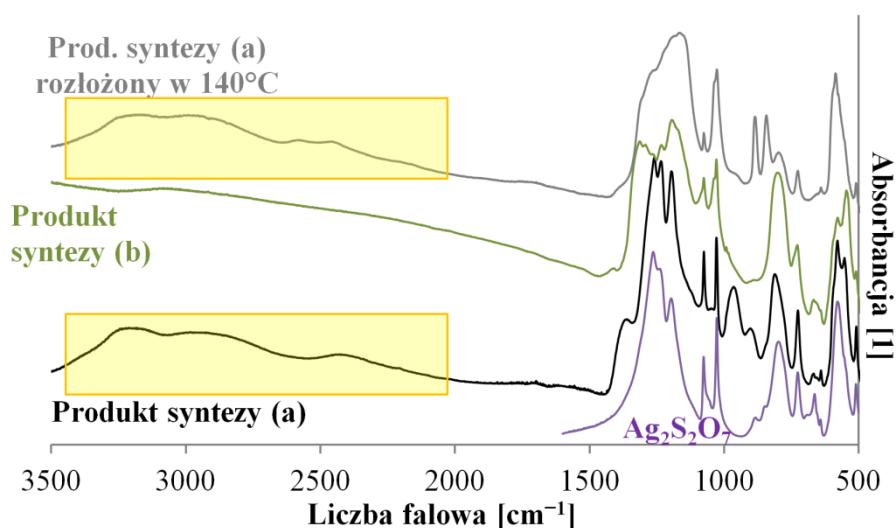
Podobnie jak w przypadku dyfraktogramów, widma oscylacyjne różnią się w zależności od syntezy w jakiej otrzymano dany produkt. To wskazuje na jego niestabilność lub



niepowtarzalność warunków reakcji (np. obecność zanieczyszczeń w perfluorodekalinie lub  $\text{SO}_3$ ). Pomimo to spektroskopia IR dostarcza cennych informacji na temat próbki. Obecność pasm w zakresie  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  wskazuje na obecność mostka S-O-S w strukturze produktu. Szerokie pasma powyżej  $2300\text{ cm}^{-1}$  (oznaczone kolorem żółtym na Rysunku 55) oraz szerokie pasma przy ok.  $950\text{ cm}^{-1}$  (odpowiadające częstością drgań drganiom zginającym S-OH w anionie  $\text{HS}_2\text{O}_7^{-190}$ ) świadczą o zawartości grup OH w próbce otrzymanej w reakcji prowadzonej w perfluorodekalinie, co może wskazywać na zanieczyszczenie jej wodą.



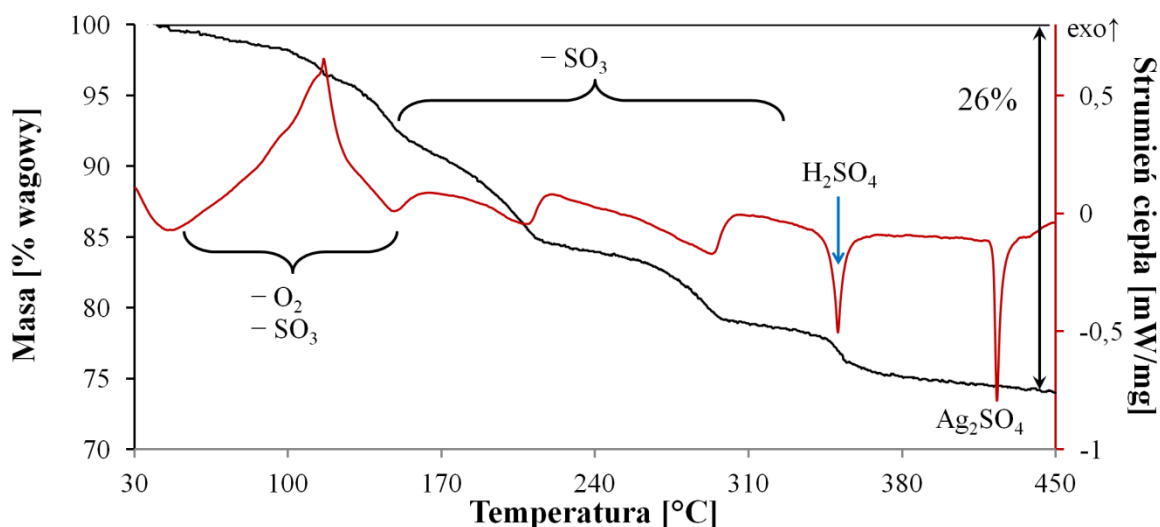
Rysunek 54. Zestawienie widm IR w zakresie  $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  dla produktów reakcji równomolowych ilości  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$  pochodzących z syntezy (a) i (b). Zamieszczono także widmo IR produktu rozkładu termicznego w  $140^\circ\text{C}$  pierwszej z wymienionych próbek oraz widmo  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (z rozkładu  $\text{AgSO}_4$  z syntezy (b) zanieczyszczonego  $\text{KSbF}_6$  – pasmo przy  $666\text{ cm}^{-1}$  oznaczone pomarańczowym trójkątem) w celu porównania.



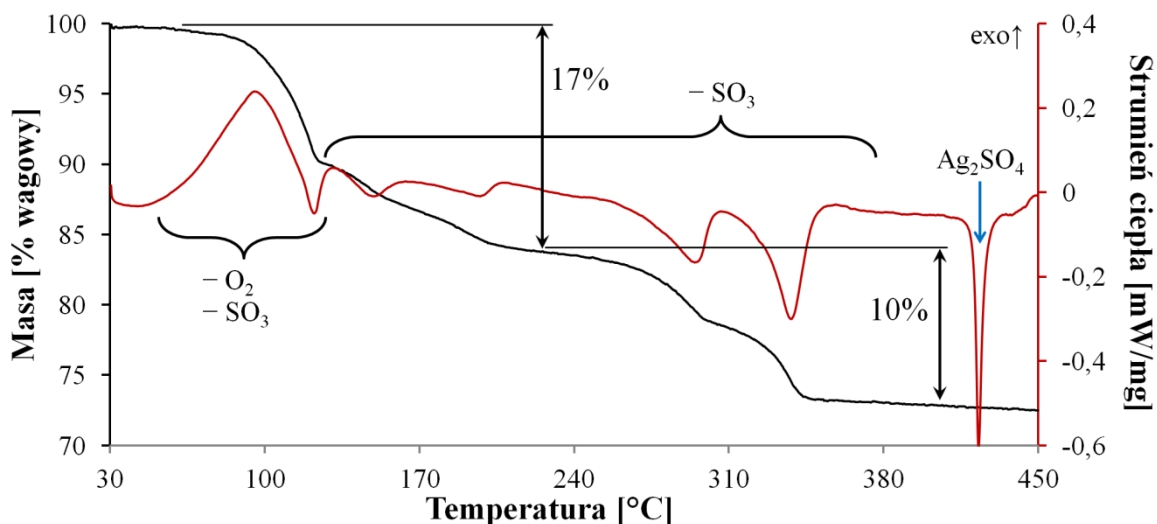
Rysunek 55. Zestawienie widm jak na Rysunku 54 przedstawione w zakresie  $500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ . Zaznaczono szerokie pasma powyżej  $2300\text{ cm}^{-1}$  świadczące o obecności drgań O-H w próbce pochodzącej z syntezy (a).

#### 11.9.4. Analiza termiczna

Badanie rozkładu termicznego produktów reakcji  $\text{AgSO}_4$  z  $\text{SO}_3$  z syntez (a) (Rysunek 56) i (b) dla stosunku molowego reagentów 1:1 (Rysunek 57) wskazuje na egzotermiczny charakter procesu rozkładu rozpoczynającego się już w temperaturze  $70^\circ\text{C}$ . Egzotermiczność rozkładu sugeruje obecność  $\text{Ag(II)}$  w produktach reakcji  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$ .



Rysunek 56. Krzywe TG (czarna linia) i DSC (czerwona linia) dla procesu rozkładu produktu syntez (a).



Rysunek 57. Krzywe TG (czarna linia) i DSC (czerwona linia) dla procesu rozkładu produktu syntez (b) prowadzonej dla równomolowej mieszaniny  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$ .

W pierwszym etapie, poniżej temperatury  $150^\circ\text{C}$  wydzielane są tlen i  $\text{SO}_3$ . Obecność trójtlenku siarki jest sygnalizowana gwałtownym spadkiem sygnału rejestrowanego w spektrometrze MS pochodzącego od wody. Następuje to w wyniku wiązania jej śladów z gazu płuczącego przez uwalniany  $\text{SO}_3$ . W trakcie kolejnych etapów rozkładu wydzielany jest tylko  $\text{SO}_3$ . W  $423^\circ\text{C}$  widoczny jest endoenergetyczny efekt przemiana fazowej  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Na

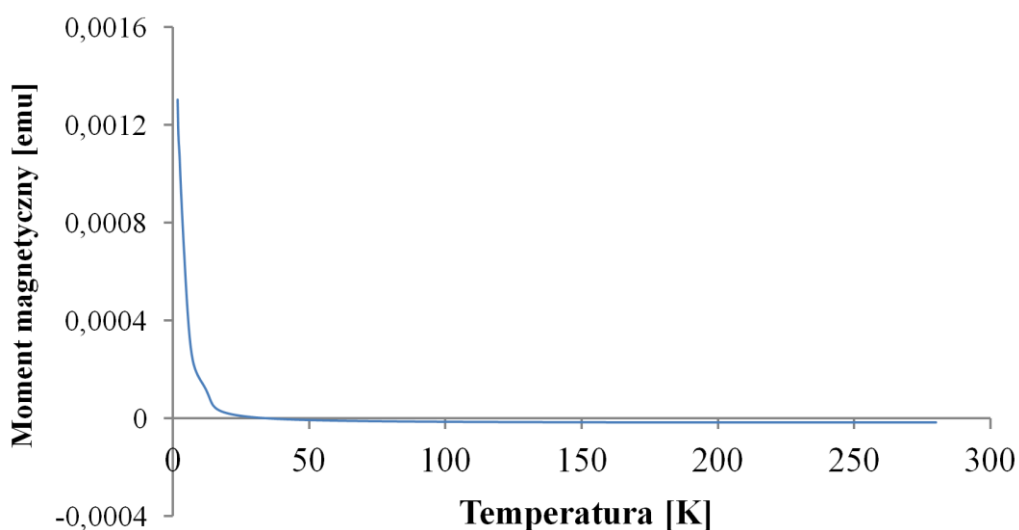
podstawie widma IR produktu rozkładu w 450°C próbki z syntezy (a) można wnioskować, że siarczan srebra (I) jest jedynym związkiem jaki jest obecny w próbce w tej temperaturze.

Spadek masy pomiędzy 70°C a 420°C wynosi około 26% dla produktów obu syntez. W przypadku rozkładu  $\text{AgS}_2\text{O}_7$  do  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  obserwowany ubytek masy powinien być równy około 38% początkowej masy próbki. Może to wskazywać, że w reakcji  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$  powstaje albo sól o mieszanej wartościowości srebra (I, II) albo mieszanina soli srebra (I) i srebra (II).

Dla próbki z syntezy (a) zmierzono także dyfraktogram produktu rozkładu w 140°C, który ma postać białego proszku. Analiza ta wykazała, że obecne są w nim tylko dwie fazy krystaliczne:  $\text{AgHSO}_4$  i  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

### 11.9.5. Własności magnetyczne

W celu zbadania własności magnetycznych, wykonano pomiar próbki z syntezy (b) otrzymanej z mieszaniny zawierającej dwukrotny nadmiar molowy  $\text{AgSO}_4$ . Otrzymany wynik przedstawiono na Rysunku 58. Ze względu na nieznaczną, w porównaniu z mierzonym momentem magnetycznym, intensywność sygnału pochodzącego od kapsuły, jej korekcja nie była uwzględniona.



Rysunek 58. Wykres magnetyzacji produktu reakcji  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$  w funkcji temperatury. Pomiar przeprowadzono w polu 1000 Oe.

Zależność momentu magnetycznego próbki w funkcji temperatury wskazuje na obecność słabego sprzężenia ferromagnetycznego. Poniżej 20 K obserwowane są dwie temperatury porządkowania magnetycznego (14 K i 2 K), co wskazuje na obecność dwóch faz magnetycznych lub złożone porządkowanie magnetyczne w obrębie jednego związku. Istotne jest, że w zakresie powyżej 50 K nie obserwuje się charakterystycznego wzrostu momentu magnetycznego pochodzącego od  $\text{AgSO}_4$ . Ponieważ obecność tego siarczanu w

próbce potwierdzona została pomiarem dyfrakcyjnym (Rozdział 11.9.2), wytłumaczenie tego wymaga przeprowadzenia dalszych badań.

W celu zrozumienia omówionych wyżej własności konieczne jest określenie tożsamości powstających w reakcji  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$  produktów oraz określenie ich struktury krystalicznej. Na tej podstawie będzie możliwe przeprowadzenie obliczeń metodami DFT, co da wgląd w strukturę magnetyczną otrzymanych soli.

## Rozdział 12. $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ : fluorosiarczan srebra (II)

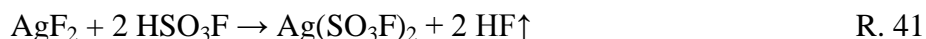
---

W niniejszym rozdziale zostanie opisany fluorosiarczan srebra (II) – jeden z nielicznych tlenowych związków  $\text{Ag}(\text{II})$ , które były już wzmiankowane w literaturze.<sup>11</sup> Przedstawiono tu także charakterystykę struktury krystalicznej  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ . Dostępne dane na temat tej soli zawarto w Rozdziale 5.2.2. Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki zostały zawarte w dwóch publikacjach.<sup>193, 49</sup>

### 12.1. Metody syntezy

Literaturowe metody syntezy  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ <sup>11</sup> zostały przedstawione w Rozdziale 5.2.2. Substratami w nich są różne sole  $\text{Ag}(\text{I})$  lub metaliczne srebro oraz nadtlenek fluorosulfurylu ( $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ ) działający jako bardzo silny utleniacz zdolny utlenić  $\text{Ag}(\text{I})$  do  $\text{Ag}(\text{II})$ . Na potrzeby niżej opisanych badań fluorosiarczan srebra (II) otrzymano w według niżej opisanych metod:

#### (a) w reakcji metatezy pomiędzy $\text{AgF}_2$ i nadmiarem $\text{HSO}_3\text{F}$ :



$\text{AgF}_2$  oraz kwas fluorosiarkowy (w dużym nadmiarze) zostały zmieszane w teflonowym reaktorze i szczelnie zamknięte. Brązowe ciało stałe na dnie reaktora z biegiem czasu wyraźnie zwiększyło objętość. Produkt osuszono poprzez dekantację cieczy znad osadu oraz odparowanie resztek kwasu na płycie grzejnej w temperaturze 40–50°C. W trakcie tego procesu powierzchnia produktu przybrała kolor czarny. W zależności od czasu trwania reakcji produkt zawiera  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{AgF}_2$  oraz  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  w różnych proporcjach. Jak wynika z analizy dyfraktogramów proszkowych, po 4 dniach 25% masy stanowi nieprzereagowany  $\text{AgF}_2$ , natomiast fluorosiarczan srebra (I, II) stanowi zaledwie poniżej 1% masy suchego produktu. Po trzech miesiącach zawartość  $\text{AgF}_2$  jest znikoma (poniżej 1% wagowego), natomiast  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  stanowi już blisko 90% masy próbki. Resztę stanowi fluorosiarczan srebra (II).

#### (b) w reakcji metatezy pomiędzy $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$ i $\text{KSO}_3\text{F}$ w aHF:



Stałe sole:  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  (1,1 mmol, 636 mg) oraz  $\text{KSO}_3\text{F}$  (2,2 mmol, 303 mg) zostały zmieszane w reaktorze z FEP. Następnie w temperaturze ciekłego azotu nad mieszaniną został zestalony aHF (ok. 12 ml). W miarę ogrzewania, gdy pierwsze krople stopionego aHF zetknęły się z mieszaniną stałych soli na dnie reaktora, powstała ciemnobrązowa zawiesina.

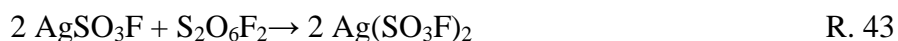
Po stopieniu całego fluorowodoru, osad opadł na dno reaktora zostawiając klarowny, jasnobrązowy roztwór powyżej (Rysunek 59).



Rysunek 59. Zdjęcie brązowego produktu reakcji  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  i  $\text{KSO}_3\text{F}$  w aHF. Ponad osadem widoczny jest aHF zabarwiony na kolor jasnobrązowy.

Po ogrzaniu do temperatury pokojowej nie zaobserwowano zmiany wyglądu mieszaniny. Następnie 20 razy przeprowadzono procedurę odmywania powstałego  $\text{KSbF}_6$  przy pomocy aHF oraz osuszono końcowy produkt poprzez pozostawienie na 12 godzin pod wysoką próżnią. Na podstawie masy otrzymanego  $\text{KSbF}_6$  można określić wydajność tej reakcji na bliską 100%.

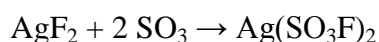
**(c) w opisaney w literaturze reakcji utleniania  $\text{AgSO}_3\text{F}$  przy pomocy nadmiaru  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ :**



Nad 2,03 mmola  $\text{AgSO}_3\text{F}$  (otrzymanego w reakcji  $\text{AgF}$  i  $\text{HSO}_3\text{F}$  przeprowadzonej przez mgr. Tomasza Michałowskiego) skondensowano nadmiar (7,77 mmola)  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  otrzymanego poprzez rozkład  $\text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2$  w  $40^\circ\text{C}$ <sup>89</sup> oraz ok. 4 ml  $\text{HSO}_3\text{F}$ . W wyniku reakcji powstał brązowy proszek. W celu uzyskania wyższej wydajności mieszaninę pozostawiono do reakcji na 5 dni w temperaturze pokojowej. Następnie otrzymany brązowy proszek przemyto trzykrotnie 12 ml aHF. Produkt osuszono poprzez odpompowanie w próżni nieprzereagowanego nadtlenu fluorosulfuryłu. Resztki lotnych zanieczyszczeń zostały usunięte poprzez suszenie przez 12 godzin w warunkach wysokiej próżni. Otrzymano 625 mg produktu, wobec oczekiwanej masy równej 621 mg.\*

\* Rozbieżność 4 mg między zmierzoną a oczekiwaną masą produktu mieści się w granicach błędu pomiarowego.

**(d) poprzez bezpośrednią reakcję pomiędzy  $\text{AgF}_2$  i  $\text{SO}_3$ :**



R. 44

$\text{AgF}_2$  i  $\text{SO}_3$  (w formie białych, zbitych włókien) w stosunku molowym 1:2 umieszczono w reaktorze z FEP i zatkano korkiem teflonowym. Mieszaninę pozostawiono na 18 godzin. Po tym czasie zniknęły ślady  $\text{SO}_3$ . Produktem jest brązowy proszek.

Najczystsze produkty zostały otrzymane w reakcjach (b) i (c). Jak wynika z analiz, produkty syntez (a) i (d) zawierają nieprzereagowany  $\text{AgF}_2$  oraz  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  jako zanieczyszczenia, zatem do określenia właściwości  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  używane były próbki z syntez (b) i (c). Wyjątkiem jest jedynie próbka użyta do określenia struktury krystalicznej, ponieważ pochodziła ona z syntezy (a) prowadzonej przez 4 dni.

## **12.2. Struktura krystaliczna**

W celu wyznaczenia struktury krystalicznej fluorosiarczanu srebra (II) wykonano pomiar w zakresie  $2\Theta$  5–150° z krokiem 0,012° na dyfraktometrze proszkowym Bruker D8 Discover z lampą miedziową. Próbka była umieszczona w kapilarze kwarcowej o średnicy 0,3 mm, zatkanej stopionym parafilmem. Najlepsze dane otrzymano dla próbki z syntezy (a) trwającej 4 dni która zawierała zanieczyszczenia w postaci  $\text{AgF}_2$  i  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ .\*

Indeksacja dyfraktogramu w programie X-Cell zaimplementowanym w pakiecie Materials Studio 5.0 dała początkowo dwa razy mniejszą komórkę od tej przedstawionej w Tabeli 15. Jednak w trakcie procesu udokładniania okazało się, że w strukturze tej występuje nieporządek anionów fluorosiarczanowych. W celu opisu struktury bez konieczności stosowania nieporządku powiększono pierwotną komórkę dwukrotnie w kierunku [100]. Tak otrzymana struktura okazała się być uporządkowana a proces udokładniania zbieżny i stabilny. Za poprawnością tego modelu struktury przemawia także fakt, że większa komórka generuje bardzo słaby refleks przy kącie  $2\Theta$  równym 9,508° pasujący do niewielkiego piksu na dyfraktogramie, który w udokładnianiu w pierwotnej komórce nie był przyporządkowany do żadnej ze znanych faz. Superkomórki tworzone poprzez rozszerzenie w kierunkach [010] i [001] nie generują dodatkowego refleksu przy tej wartości kąta  $2\Theta$ .

W procesie udokładniania zastosowano 29 wielomianów Legendre’a do opisu ła, poprawkę na absorpcję dla  $\mu \cdot r = 2,25$ , model asymetrii refleksów Bérara-Baldinozziego 4-go

---

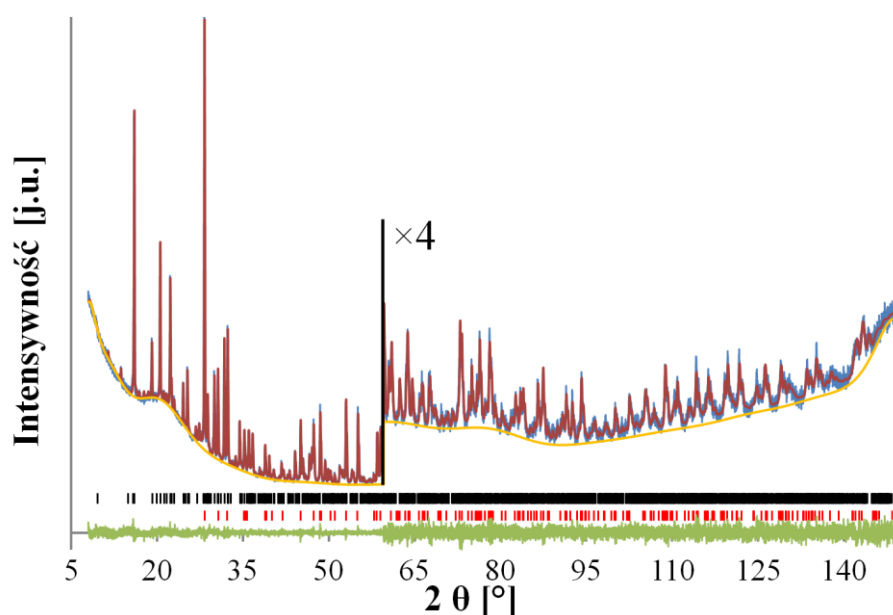
\* Należy tu zaznaczyć, że do rozwiązania i wstępnego udokładniania struktury  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  nie była konieczna znajomość struktury  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  ze względu na niską zawartość tego zanieczyszczenia. Jednak w celu otrzymania lepszego dopasowania do danych eksperymentalnych, po ustaleniu struktury  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  (Rozdział 12.6) z wykorzystaniem *wstępnie* udokładnionej struktury fluorosiarczanu srebra (II), uwzględniono ją w udokładnianiu struktury  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ . Następnie powtórzono udokładnianie struktury  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  z wykorzystaniem w ten sposób lepiej udokładnionej struktury  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ . Ten iteracyjny zabieg pozwolił na otrzymanie bardzo dobrze udokładnionych struktur obu fluorosiarczanów.

rzędu oraz poprawkę Bérara urealniającą niepewności długości wiązań. Zastosowano także więzy w celu zapewnienia odpowiedniej geometrii anionów.\* Elipsoidy drgań udokładniono aniozotropowo dla atomów srebra. Parametry  $B_{iso}$  pięciu atomów tlenu były udokładniane jako równe sobie.

Struktura krystaliczna  $Ag(SO_3F)_2$  została zdeponowana w bazie ICSD i otrzymała numer 422414.

Tabela 15. Parametry udokładniania oraz struktury  $Ag(SO_3F)_2$ .

| Grupa przestrzenna |                          | $P2_1/c$ (nr 14) |                        |
|--------------------|--------------------------|------------------|------------------------|
| V                  | 643,88(5) Å <sup>3</sup> | Z                | 4                      |
| $\rho$             | 3,16 g/cm <sup>3</sup>   | $\mu(CuK\alpha)$ | 31,67 mm <sup>-1</sup> |
| a                  | 10,5130(4) Å             | $\alpha$         | 90 °                   |
| b                  | 7,7524(3) Å              | $\beta$          | 117,867(2)°            |
| c                  | 8,9366(4) Å              | $\gamma$         | 90 °                   |
| $R_B$              | 4,34%                    | $R_{wp}$         | 12,93%                 |
| $R_p$              | 14,79%                   | GOF              | 1,14                   |



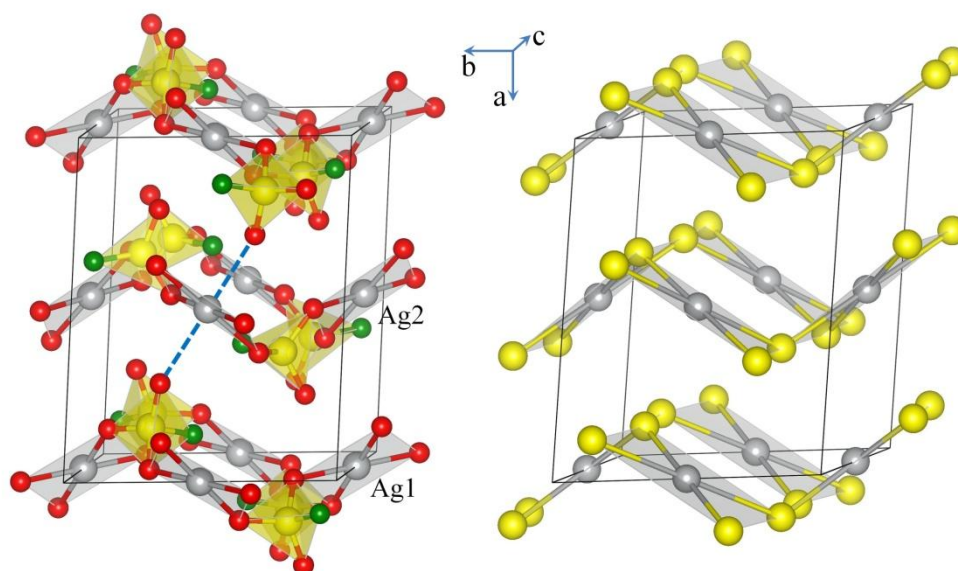
Rysunek 60. Dyfraktogram eksperymentalny (linia niebieska), obliczony (linia czerwona) i różnicowy (linia zielona) wraz z zaznaczonym tłem (linia pomarańczowa) dla udokładnionej struktury  $Ag(SO_3F)_2$  (pozycje refleksów zaznaczone czarnymi kreskami) z  $AgF_2$  (pozycje refleksów zaznaczone czerwonymi kreskami) i  $Ag_3(SO_3F)_4$  (pozycje refleksów nie naniesione ze względu na ich niewielką intensywność) jako zanieczyszczeniami. Zakres powyżej 60° został powiększony 4-krotnie.

$Ag(SO_3F)_2$  krystalizuje w komórce jednoskośnej o symetrii  $P2_1/c$  (nr 14), w której znajdują się 4 jednostki strukturalne. Parametry tej komórki wraz z parametrami udokładniania struktury znajdują się w Tabeli 15. W komórce elementarnej istnieją dwa symetrycznie nierównoważne atomy srebra znajdujące się w środkach inwersji. Dwa

\* Długości wiązań S-O dla apikalnych atomów tlenu równe 1,42 Å, dla ekwatorialnych atomów tlenu równe 1,48 Å. Wiązania S-F: długość 1,55 Å. Parametr  $s.u.$  dla długości wiązań równy 0,003. Wartość kąta O-S-F: 105,47°, wartość kąta O-S-O: 113,47° ( $s. u.$  dla wartości kątów w zakresie 1,2–4,9).



niezależne krystalograficznie aniony fluorosiarczanowe znajdują się w pozycjach ogólnych o krotności równej 4. Każdy atom srebra jest koordynowany przez sześć atomów tlenu znajdujących się w narożach wydłużonego i nieco odkształconego oktaedru. Odległości ekwatorialne Ag-O są równe 2,14(3) Å i 2,053(18) Å dla atomu Ag1 oraz 2,07(3) Å i 2,154(19) Å dla atomu Ag2. Tleny apikalne są w odległości 2,49(2) Å od atomu Ag1 i 2,61(2) Å od atomu Ag2. W strukturze  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  wyróżnić można pofałdowane warstwy, w obrębie których znajdują się wyłącznie ekwatorialne wiązania Ag-O oraz tylko jeden symetrycznie niezależny atom srebra (Rysunek 61). Jedynie wiązania apikalne służą do wiązania warstw ze sobą. Podsić Ag-S wykazuje topologię analogiczną do  $\text{AgF}_2$  (Rysunek 61).<sup>21</sup> Na tej podstawie można traktować reakcję pomiędzy  $\text{AgF}_2$  i trójtlenkiem siarki jako rzeczywistą insercję cząsteczki  $\text{SO}_3$  między atomy srebra i fluoru, jednak mechanizm tej reakcji nie był badany.

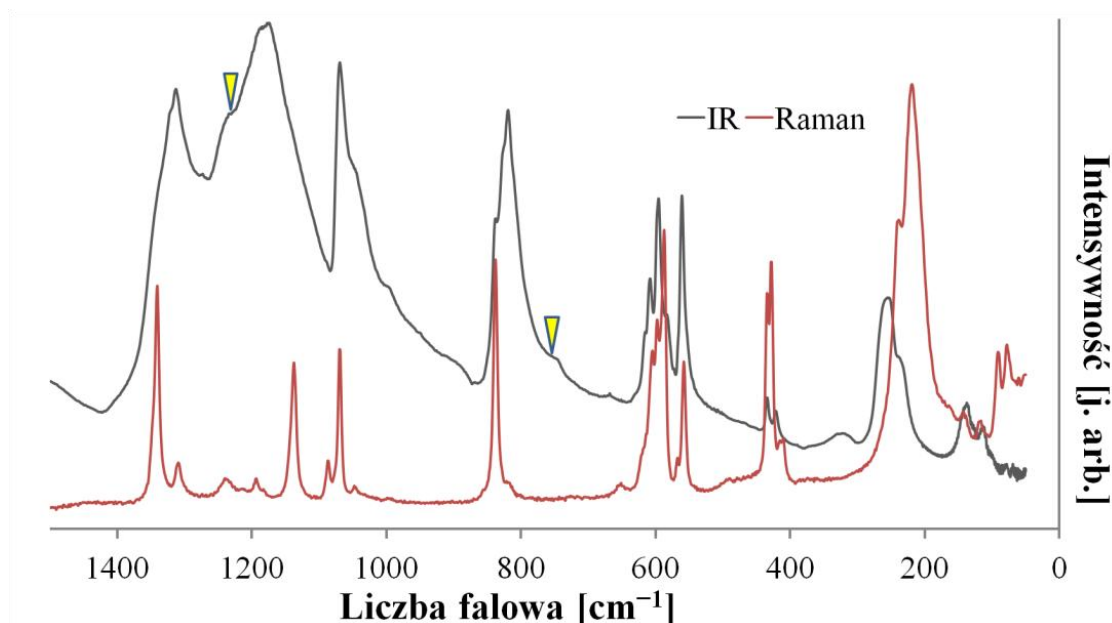


Rysunek 61. Lewy: widok komórki elementarnej  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  z zaznaczonymi czarnymi przerywanymi liniami wiązaniami apikalnymi  $\text{Ag(II)}-\text{O}$  wiążącymi sąsiednie warstwy. Prawy: widok podsić  $\text{AgS}_2$  w  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  wykazującej podobieństwo do struktury  $\text{AgF}_2$ . Szare kule: Ag, żółte kule: S, czerwone kule: O, zielone kule: F.

Wszystkie atomy tlenu są używane do tworzenia wiązań z  $\text{Ag(II)}$ , jednak ich siła jest różna. Tleny apikalne są najbardziej odległe od srebra, co jak zostanie wykazane później, ma odzwierciedlenie w widmie oscylacyjnym związku. W przeciwieństwie do  $\text{AgSO}_3\text{F}$ ,<sup>49</sup> wszystkie atomy fluoru w  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  są terminalne.

### 12.3. Widmo oscylacyjne

Widma podczerwieni oraz ramanowskie fluorosiarczanu srebra (II) zostało przedstawione na Rysunku 62. Do pomiaru użyto próbki otrzymanej w syntezie (b). Zestawienie pików dla tych widm wraz z pikami raportowanymi w literaturze dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  (w temperaturze ciekłego azotu, na okienkach z CsI) i  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$ <sup>194</sup> znajduje się w Tabeli 16.



Rysunek 62. Widmo IR (szara linia) i ramanowskie (czerwona linia) dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ . Żółtymi trójkątami zaznaczono pasma pochodzące od zanieczyszczenia  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ .

Struktura oscylacyjna wykazuje cechy charakterystyczne dla kowalencyjnego wiązania Ag-O z wykorzystaniem wszystkich trzech atomów tlenu. Za taką interpretacją przemawiają następujące argumenty:<sup>194,195</sup>

1. Rozszczepienie pasma IR powyżej  $1100\text{ cm}^{-1}$  na trzy ( $1313$ ,  $1180$  i  $1070\text{ cm}^{-1}$ ), co upodabnia to widmo do widma  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , któremu przypisuje się kowalencyjny charakter wiązań ligand-metal;

2. Silne pasmo IR powyżej  $1300\text{ cm}^{-1}$  świadczy o obecności atomu tlenu, który koordynuje słabiej do srebra, co jest zgodne z długim wiązaniem Ag-O dla apikalnych atomów tlenu obecnych w strukturze krystalicznej;

3. Obecne są drgania zginające O-S-O powyżej  $600\text{ cm}^{-1}$ ;

4. Drgania S-F są powyżej  $800\text{ cm}^{-1}$ , co jest zgodne z faktem, że atomy fluoru są terminalne a wiązanie  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-O}$  silnie kowalencyjne. Ponadto pasma te są wąskie, w przeciwieństwie do szerokich pasm obserwowanych w jonowych fluorosiarczanach.<sup>196</sup>

Widmo oscylacyjne obliczone metodą DFT (LDA) przez dr Marianę Derzsi wykazuje bardzo dobrą zgodność z widmami otrzymanymi eksperymentalnie.<sup>193</sup>

Podobnie jak w pozostałych solach tlenkowych Ag(II), obecne są pasma przy ok.  $200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ , które można przypisać drganiom rozciągającym Ag(II)-O.

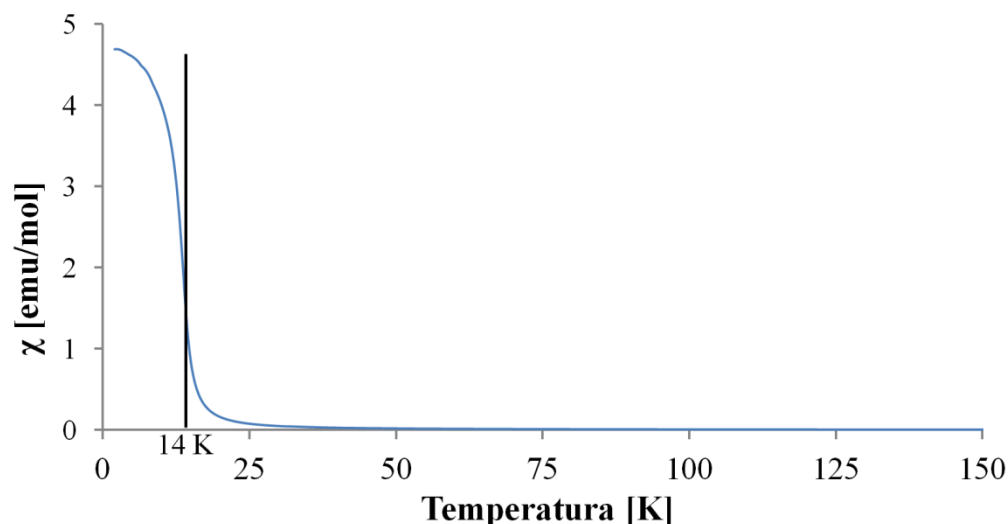
Tabela 16. Zestawienie częstotliwości pasm obserwowanych w widmie IR i ramanowskim dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  wraz z danymi otrzymanymi z obliczeń DFT oraz wartościami literaturowymi dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  i  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$ .<sup>194</sup>

| <i>IR(liter. <sup>11</sup>)</i> | <i>IR</i>                            | <i>Raman</i>                      | <i>DFT (LDA)*</i> | <i>Cu(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub><br/>(liter. <sup>194</sup>)</i> | <i>Przypisanie<br/>(dla soli Ag(II))</i> |
|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--|--|
| 1320 s, b                       | 1320 w, sh<br>1313 s                 | 1340 s<br>1309 w                  |                   | 1306 vs  |  |
| 1185 vs, b                      | 1188 s, sh<br>1176 vs, b             | 1239 vw<br>1194 vw<br>1134 s      | 1282–1026         | 1223 vs  | v SO <sub>3</sub>                        |
| 1070 s, b                       | 1070 s<br>1046 m, sh                 | 1086 w<br>1069 s                  |                   | 1115 s   |  |
|                                 | 838 w                                | 838 s                             |                   | 861 s  |  |
| 820 ms                          | 826 w, sh<br>820 s                   | 819 vw                            | 813–773           |  | v SF                                     |
|                                 | 615 w, sh<br>608 m<br>595 m<br>560 m | 604 w<br>598 s<br>587 s<br>558 s  | 587–522           | 630 m<br>604 m<br>564 m  | δ SO <sub>3</sub> F (nożycowe)           |
|                                 | 434 w<br>421 w                       | 434 s<br>428 s<br>415 vw<br>410 w | 419–392           | 428 m<br>416 m   | δ SO <sub>3</sub> F (kołyszące)          |
|                                 | 255 s<br>236 s                       | 238 vs<br>219 vs                  |                   | 300 m  |  |
|                                 | 138 w<br>114 w                       | 141 w<br>118 w<br>91 m<br>78 w    | 279–34            |  | v Ag-O oraz drgania sieci                |

\* wartości przeskalowane o czynnik 1,01

## 12.4. Właściwości magnetyczne

W literaturze znajdują się dwa doniesienia na temat własności magnetycznych fluorosiarczany srebra (II), co zostało opisane w Rozdziale 5.2.2. Badania przeprowadzone na potrzeby tej pracy są zgodne z tymi wynikami. Otrzymany wykres podatności magnetycznej od temperatury przedstawiono na Rysunku 63. Pomiar (w polu o natężeniu 1000 Oe) został wykonany przez dr. Zvonko Jagličicia z Uniwersytetu Lublańskiego. Użyto w nim 23,9 mg próbki otrzymanej w syntezie (c) (z  $\text{AgSO}_3\text{F}$  i  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ ).



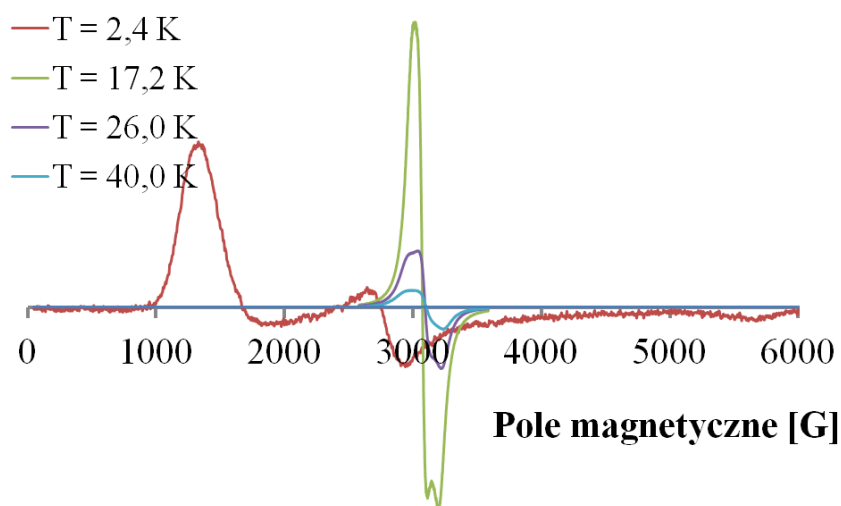
Rysunek 63. Wykres zależności podatności magnetycznej od temperatury dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ . Czarna linia oznacza temperaturę 14 K wyznaczoną jako temperaturę Curie tego fluorosiarczanu.

Stała Weissa,  $\Theta$ , wyznaczona poprzez dopasowanie zależności Curie-Weissa powyżej 150 K jest równa +24,8 K.<sup>193</sup> Jest to wartość zbliżona do podanej w literaturze (+20 K).<sup>11</sup> Temperatura Curie oszacowana na podstawie przebiegu drugiej pochodnej podatności magnetycznej po temperaturze,  $\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2}$ , wynosi 14 K. Wartość maksimum efektywnego momentu magnetycznego jest osiągana w temperaturze 11 K,<sup>\*</sup> co jest bliskie wartości podanej w literaturze (8 K).<sup>47</sup>

Na Rysunku 64 przedstawiono widma EPR  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  zarejestrowane w temperaturach 2,4 K, 17,2 K, 26 K, 40 K i 289 K. W 289 K sygnał jest szeroki i izotropowy, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi.<sup>11</sup> Wartość czynnika  $g$  wyznaczona w temperaturze pokojowej (2,183) jest niższa niż podana przez Aubkego (2,220, Tabela 17).<sup>11</sup>

Powyżej 17,2 K sygnał nie wykazuje znacznej zmiany czynników  $g$  w stosunku do wartości średniej w temperaturze pokojowej (podsumowanych w Tabeli 17). Zmiana taka oznaczałaby uporządkowanie momentów magnetycznych w próbce skutkujące znacznym zaburzeniem pola magnetycznego oddziałującego z niesparowanymi elektronami. Jest to obserwowane dopiero dla pomiaru w temperaturze 2,4 K, tj. poniżej temperatury Curie  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ .

\* Wartość otrzymana z analizy zależności  $\chi(T)$  nie opisanej w niniejszej pracy.



Rysunek 64. Widma EPR dla próbki proszkowej  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  zarejestrowane w temperaturach 2,4 K, 17,2 K, 26 K, 40 K oraz 289 K. Intensywność sygnału w temperaturze 289 K została powiększona 300 razy.

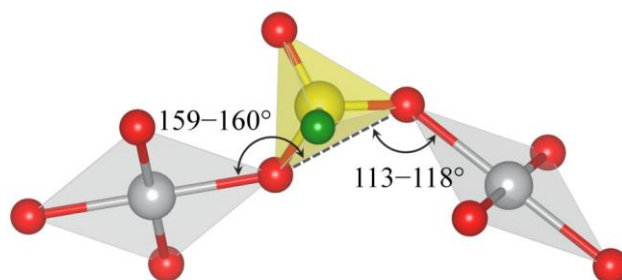
Tabela 17. Zestawienie czynników  $g$  dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  w temperaturach 2,4 K, 17,2 K i 289 K wraz z danymi literaturowymi dla temperatur 80 K i 295 K.<sup>11</sup>

|                     | $g_1$ | $g_2$ | $g_3$ |
|---------------------|-------|-------|-------|
| 295 K <sup>11</sup> |       | 2,220 |       |
| 80 K <sup>11</sup>  |       | 2,187 |       |
| 289 K               |       | 2,183 |       |
| 17,2 K              | 2,269 | 2,212 | 2,136 |
| 2,4 K               | 5,065 | 2,422 | 1,248 |

Stała nadwymiany wewnątrz warstw oszacowana z danych eksperymentalnych<sup>\*,197</sup> oraz metodami teoretycznymi wynosi ok. 1 meV. Podobnie jak w siarczanie srebra (II), sprzężenie magnetyczne zachodzi przez mostek Ag-OO-Ag z pominięciem atomu siarki. Sprzężenie to ma charakter dwuwymiarowy. Wynika to ze znacznie większych długości wiązań Ag(II)-O wiążących sąsiednie warstwy  $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2]$  w porównaniu do odległości Ag(II)-O obecnych w ramach tych warstw. Potwierdzają to także obliczenia wartości gęstości spinowej znajdującej się na atomach tlenu. Dla atomu tlenu tworzącego wiązania Ag-O łączące warstwy jest ona równa  $+0,02 \mu_B$ , podczas gdy dla pozostałych jest znacznie większa i jest w przedziale  $0,08-0,09 \mu_B$ .

Różnice w charakterze magnetyzmu  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  wynikają z budowy krystalicznej. O ile w  $\text{AgSO}_4$  ścieżka sprzężenia jest niemal liniowa, co sprzyja antyferromagnetycznemu sprzężeniu centrów paramagnetycznych, o tyle we fluorosiarczanie srebra (II) jeden kąt AgOO jest znacznie bliższy  $90^\circ$  (Rysunek 65). Zgodnie z regułami Goodenougha-Kanamoriego-Andersona, obserwowane powinno być wówczas słabe sprzężenie ferromagnetyczne, co istotnie ma miejsce. Podobna sytuacja ma miejsce także dla sprzężenia pomiędzy warstwami.

\* Na podstawie przybliżonej zależności dla kwadratowej sieci ferromagnetycznych spinów:  $T_c \approx 2J$ .



Rysunek 65. Geometria mostka Ag-O-O-Ag w  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  obecnego w ramach jednej warstwy.

Słabsze sprzężenie magnetyczne dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  niż dla siarczanu srebra (II) jest także konsekwencją mniejszej podatności na utlenianie anionu  $\text{SO}_3\text{F}^-$  niż  $\text{SO}_4^{2-}$  ze względu na transfer gęstości elektronowej z atomów tlenu na atom fluoru. Ma to odzwierciedlenie w dystrybucji momentów magnetycznych pomiędzy poszczególnymi atomami uczestniczącymi w wymianie magnetycznej. Obliczona wartość momentu magnetycznego na atomach srebra wynosi 0,50 i 0,51  $\mu_B$  (czyli nieco więcej, co do modułu, niż w  $\text{AgSO}_4$ ), i jak wspomniano powyżej, dla ekwatorialnych atomów tlenu jest to wartość 0,08 i 0,09  $\mu_B$  (czyli nieco mniej niż w  $\text{AgSO}_4$ ), natomiast dla apikalnego atomu tlenu jest to zaledwie 0,02  $\mu_B$ . Wartości te potwierdzają bardziej jonowy charakter wiązań Ag-O w  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  niż w  $\text{AgSO}_4$ .

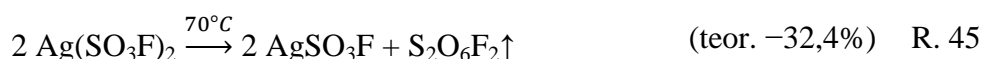
## 12.5. Rozkład termiczny

W celu zbadania przebiegu rozkładu fluorosiarczanu srebra (II) wykonano pomiar termogravimetryczny dla próbki 3,99 mg  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  otrzymanego w syntezie (b), a także rozłożono niewielką próbkę tej soli na płytce teflonowej umieszczonej na płycie grzejnej we wnętrzu komory rękawicowej. Maksymalna temperatura pomiaru w termogravimetrze wynosiła 500°C, natomiast szybkość ogrzewania wynosiła 5 K/min. \* Otrzymane krzywe TG i DSC przedstawiono na Rysunku 66.

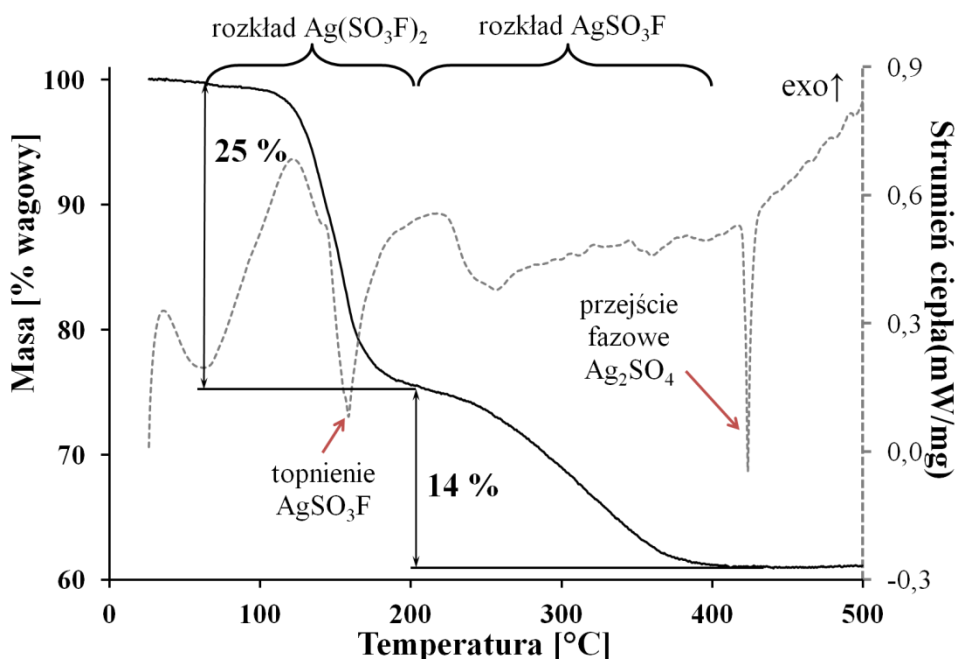
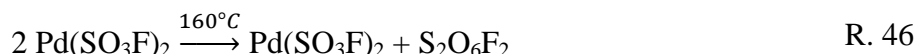
Egzotermiczny rozkład  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  rozpoczyna się już w temperaturze 70°C, co jest niezgodne z wartością literaturową.<sup>11</sup> Ponieważ zarówno analiza termiczna, której wyniki zostały opisane poniżej, jak i pozostałe metody badawcze potwierdzają skład badanej próbki jako niemal czysty  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , można twierdzić, że wartość 210°C wyznaczona w latach 70-tych<sup>11</sup> jest nieprawidłowa. Można przypuszczać, że prowadzona była wówczas jedynie wizualna obserwacja procesu zachodzącego na płycie grzejnej.

\* Opublikowane dane<sup>193</sup> wykazują powolny rozkład już w 30°C, co może wynikać z błędu pomiaru lub zanieczyszczenia próbki lub atmosfery (zwłaszcza wilgocią) wewnątrz pieca termogravimetru. Prezentowane tu dane są zgodne co do przebiegu procesu rozkładu, natomiast różnią się jedynie temperaturą, w której rozpoczyna się rozkład termiczny.

Rozkład badanego związku jest egzotermiczny, jednak pojawiający się na wykresie endotermiczny pik wskazuje na topnienie powstającego w wyniku rozkładu fluorosiarczanu srebra (I) w 158°C.<sup>179</sup> Topnienie próbki jest wyraźnie widoczne w podobnej temperaturze w trakcie ogrzewaniu jej na płycie grzejnej. Jednocześnie zaczyna wydzielać się żółty gaz. Zgodnie z danymi ze spektrometru mas jest to SO<sub>3</sub>F\* – barwny rodnik występujący w równowadze z nadtlakiem fluorosulfurylu (S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub>), który w postaci czystej i w niskiej temperaturze jest bezbarwną cieczą. Dane literaturowe podają, że już w temperaturze pokojowej obie formy współistnieją w równowadze, czego przyczyną jest mała energia wiązania O-O rzędu 95 kJ/mol.<sup>198</sup> Konsekwencją tego jest nieznacznie żółte zabarwienie S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub> w warunkach standardowych oraz zabarwienie gazu wydzielanego przez rozkładający się termicznie Ag(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub>. Zgodnie z tymi obserwacjami równanie reakcji rozkładu termicznego jest następujące:



Teoretyczny ubytek masy dla tego procesu wynosi 32,4% masy wyjściowej próbki. O analogicznym rozkładzie z wydzieleniem (SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub> doniesiono tylko w jednym przypadku, dla Pd<sup>II</sup>Pd<sup>IV</sup>(SO<sub>3</sub>F)<sub>6</sub>:

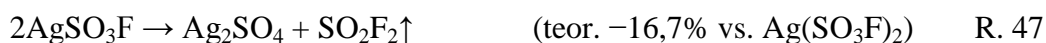


Rysunek 66. Krzywe TG (czarna linia) i DSC (szara przerywana linia) dla rozkładu termicznego Ag(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub>.

Dalsze ogrzewanie próbki prowadzi do kolejnego spadku masy, któremu towarzyszy wydzielanie dwufluorku sulfurylu (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>).<sup>179</sup> Proces ten kończy się w temperaturze



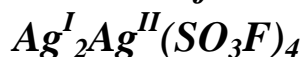
ok. 400°C. W jego wyniku powstaje Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, którego obecność potwierdza endotermiczny pik jego przemiany fazowej zachodzącej w temperaturze 423°C.\* Zgodnie z tymi obserwacjami AgSO<sub>3</sub>F rozkłada się zgodnie z równaniem:<sup>179</sup>



a teoretyczny ubytek masy względem wyjściowego Ag(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub> wynosi 16,7%. Obserwowana wartość 14% jest zatem zbliżona do oczekiwanej. Rozkład AgSO<sub>3</sub>F (badany przez T. Michałowskiego<sup>179</sup>) jest analogiczny do obserwowanego w przypadku Sr(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub>.<sup>199</sup>

W porównaniu do oczekiwanego spadku masy dla reakcji R. 45 i R. 47, wartości ubytków masy otrzymane dla pomiarów w termogravimetrze są nieco zaniżone. Jednak podpierając je analizą gazów wydzielanych w trakcie rozkładu, pozwalają jednoznacznie określić przebieg procesu rozkładu Ag(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub>. Zbyt niskie wartości spadku masy mogą wynikać z dużej reaktywności zarówno próbki, jak i wydzielanych gazów, które przypuszczalnie mogą w pewnym stopniu ulegać reakcjom z naczynkiem pomiarowym wykonanym z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub reakcjom wtórnym ze stałymi produktami rozkładu, zaniżając tym samym ubytek masy. Nie podjęto próby wyjaśnienia tego problemu, ponieważ otrzymane dane dostatecznie dobrze pasują do zaproponowanego powyżej przebiegu procesu rozkładu.

## 12.6. Charakterystyka strukturalna fluorosiarczanu srebra (I, II):



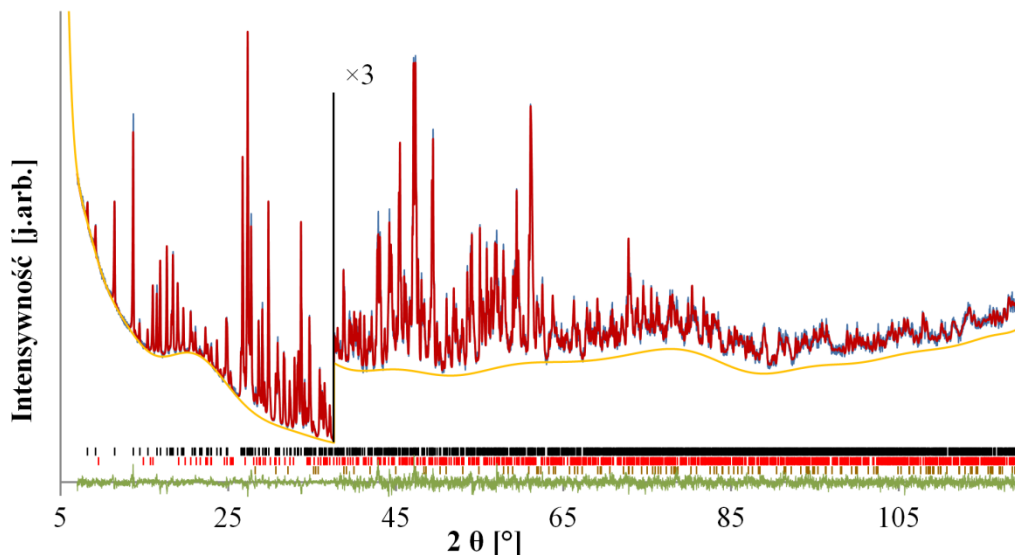
Fluorosiarczan srebra (II) łatwo ulega redukcji zarówno indukowanej termicznie, jak i chemicznie. W reakcji AgF<sub>2</sub> z nadmiarem HSO<sub>3</sub>F początkowo powstaje Ag(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub>, jednak długotrwałe wystawienie tej soli na działanie kwasu powoduje jej stopniową redukcję do soli srebra o mieszanej wartościowości: Ag<sup>I</sup><sub>2</sub>Ag<sup>II</sup>(SO<sub>3</sub>F)<sub>4</sub>. Ponieważ początkowe próby otrzymania czystego Ag(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub> nie dawały pozytywnych wyników i produkt był zanieczyszczony wyżej wspomnianą solą o mieszanej wartościowości, jej charakterystyka strukturalna okazała się niezbędna w celu ekstrakcji z dyfraktogramu intensywności refleksów fluorosiarczanu srebra (II).

Ze względu na brak dyfraktogramu czystego Ag<sup>I</sup><sub>2</sub>Ag<sup>II</sup>(SO<sub>3</sub>F)<sub>4</sub>, indeksacja, rozwiązanie oraz udokładnienie zostało zrealizowane na danych z pomiaru próbki otrzymanej w reakcji AgF<sub>2</sub> i HSO<sub>3</sub>F prowadzonej przez 3 miesiące. Zawiera ona łącznie około 10% wagowych zanieczyszczeń w postaci Ag(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub> i AgF<sub>2</sub>. Wykorzystanie danych dla tej próbki było możliwe, ponieważ struktura obu zanieczyszczeń jest znana (AgF<sub>2</sub><sup>21</sup>) lub została zgrubnie wyznaczona w poprzednim etapie badań (patrz Rozdział 12.2). Dyfraktogram (Rysunek 67,

\* Jak wspomniano w Rozdziale 8.4.3, przejście fazowe Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zachodzi w zakresie temperatur 412–430°C. Obserwowany na krzywej DSC proces rozpoczyna się w 412°C i kończy w 430°C, z pikiem przy 423°C. Zgodność tych danych pozwala na pewność, że obserwowane przejście fazowe dotyczy Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



linia niebieska) zarejestrowano na przyrządzie Bruker D8 Discover pracującym z lampą miedziową. Próbka była umieszczona w kapilarze kwarcowej o średnicy 0,3 mm zatopionej stopionym parafilmem. Czas pomiaru wynosił 63 godziny w zakresie kąta  $2\theta$  3–120° z krokiem 0,012°.



Rysunek 67. Dyfraktogram eksperymentalny (linia niebieska), obliczony (linia czerwona) i różnicowy (linia zielona) dla udokładnionej struktury  $\text{Ag}^I_2\text{Ag}^{II}(\text{SO}_3\text{F})_4$  (pozycje refleksów zaznaczone czarnymi kreskami) z  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  (pozycje refleksów zaznaczone czerwonymi kreskami) oraz  $\text{AgF}_2$  (pozycje refleksów zaznaczone brązowymi kreskami) jako zanieczyszczeniami. Tło zaznaczono linią pomarańczową.

Tabela 18. Parametry struktury  $\text{Ag}^I_2\text{Ag}^{II}(\text{SO}_3\text{F})_4$  i jej udokładniania.

| Grupa przestrzenna |                           | $P2_1/c$ (nr 14)        |                        |
|--------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|
| V                  | 1330,95(8) Å <sup>3</sup> | Z                       | 4                      |
| $\rho$             | 3,59 g/cm <sup>3</sup>    | $\mu(\text{CuK}\alpha)$ | 42,11 mm <sup>-1</sup> |
| a                  | 5,33670(19) Å             | $\alpha$                | 90°                    |
| b                  | 12,9485(4) Å              | $\beta$                 | 100,6407(13)°          |
| c                  | 19,5976(7) Å              | $\gamma$                | 90°                    |
| $R_B$              | 2,27%                     | $R_{wp}$                | 7,99%                  |
| $R_p$              | 8,54%                     | GOF                     | 1,50                   |

W celu rozwiązania struktury zastosowano następujące funkcje: do opisu tła 30 wielomianów Legendre’a, profil pseudo-Voigta oraz model asymetrii Bérara-Baldinozziego 4-go rzędu do opisu kształtu refleksów. Do poprawki na absorpcję przez próbkę cylindryczną zastosowano wartość  $\mu \cdot r$  ( $r$  oznacza promień kapilary) równą 3,11. Dla tej wartości otrzymano najlepsze parametry struktury.

Struktura krystaliczna  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  została zdeponowana w bazie ICSD i otrzymała numer 422417.

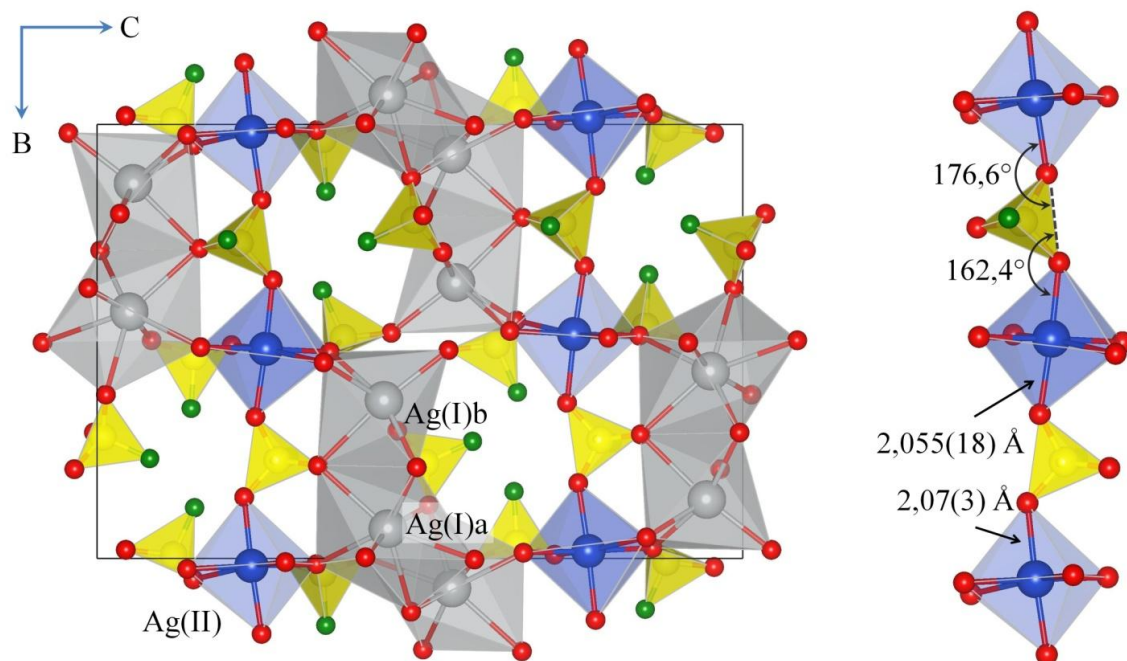
Rozwiązanie struktury zostało przeprowadzone dwoma sposobami. Oba dały ten sam model startowy do dalszego udokładniania. Pierwszym było zastosowanie metod bezpośrednich w programie EXPO2004 sprzężonym z programem Jana2006. Druga metoda to modyfikacja metody ciężkiego atomu. Wykorzystano tu fakt, że srebro i siarka rozpraszają

promieniowanie rentgenowskie znacznie silniej niż tlen czy fluor. Do komórki elementarnej wstawiono zatem odpowiednią liczbę atomów srebra a następnie siarki tak, by zachować odpowiednią stechiometrię oraz odległość między atomami równą co najmniej 2,5 Å. Po wprowadzeniu każdego rodzaju atomu przeprowadzono udokładnianie wszystkich trzech współrzędnych każdego z atomów. W wyniku tej procedury otrzymano strukturę, w której atomy Ag i S są rozmieszczone w odległościach przynajmniej 3 Å. Wokół atomów siarki wprowadzono atomy tlenu i fluoru w celu otrzymania anionu fluorosiarczanowego. Aby uzyskać odpowiednią geometrię anionów, nałożono więzy na długości wiązań S-O i S-F oraz kąty O-S-O i O-S-F.\* Wprowadzanie atomów przebiegało w ten sposób, że początkowo obsadzenie atomów tlenu i fluoru wynosiło 0,1. Na tym etapie udokładniono jedynie pozycje atomów tlenu i fluoru przy unieruchomionych atomach siarki i srebra. Dało to rozmieszczenie atomów odpowiadające geometrii anionów fluorosiarczanowych, lecz o niepełnych obsadzeniach atomów O i F. W następnych krokach stopniowo zwiększano ich obsadzenie jednak już z jednoczesnym udokładnianiem pozycji atomów Ag i S. W ten sposób, po uzyskaniu całkowitego obsadzenia wszystkich atomów, otrzymano strukturę bliską strukturze finalnej. Ostatnim etapem była modyfikacja narzuconych więzów i ewentualna zamiana pozycji O i F (w przypadku gdy fluor a nie tlen koordynował do atomu srebra<sup>†</sup>). Więzy narzucające identyczne sfery drgań termicznych zostały zastosowane jedynie dla atomów tlenu. Poza tym wszystkie atomy miały parametry drgań termicznych udokładniane niezależnie. W przypadku atomów srebra (I) zastosowano anizotropowe elipsoidy drgań termicznych. Ostateczna struktura została przedstawiona na Rysunku 68.

---

\* Długości wiązań S-F: 1,55 Å (*s.u.* 0,007) wartości kątów w anionach takie jak podczas udokładniania  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  ale *s.u.*=0,06, długości wiązań S-O w zakresie 1,40–1,48 Å, (*s.u.*=0,003–0,004) w zależności od liczby i długości wiązań do Ag(I) lub Ag(II) (im silniejsze wiązania do atomów srebra, tym dłuższe wiązania S-O).

<sup>†</sup> Brak pasm S-F w zakresie zbliżonym do obserwowanego w  $\text{AgSO}_3\text{F}$ <sup>179</sup> świadczy o braku wiązań Ag-F.



Rysunek 68. Lewy: widok komórki elementarnej  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  wzdłuż kierunku  $[100]$ . Niebieskie kule:  $\text{Ag(II)}$ , szare kule:  $\text{Ag(I)}$ , żółte kule: S, czerwone kule: O, zielone kule: F; prawy: parametry geometryczne jednowymiarowego łańcucha  $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})^+]$ .

$\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  krystalizuje w komórce jednoskośnej o symetrii  $P2_1/c$  (nr 14). W strukturze istnieją trzy niezależne atomy srebra, z czego jeden jest na +2 stopniu utlenienia (wyróżniony kolorem niebieskim na Rysunku 68), natomiast dwa pozostałe na +1 stopniu utlenienia. Zgodnie z oczekiwaniami dla układu o konfiguracji  $d^9$ ,  $\text{Ag(II)}$  jest koordynowane przez sześć atomów tlenu ustawionych w formie wydłużonego oktaedru. Długości wiązań  $\text{Ag(II)}-\text{O}$  są przedstawione w Tabeli 19, przy czym parametr  $BVS(\text{Ag}^{\text{II}})$  obliczony dla  $R_0 = 1,80$  jest równy  $2,08(5)$ . Najkrótsze z nich tworzą niemal liniowe jednowymiarowe łańcuchy  $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})^+]_n$ . Podobnie jak w przypadku pozostałych scharakteryzowanych w ramach tej pracy struktur  $\text{Ag(II)}$ , istotna jest tu geometria mostka  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{OOAg}^{\text{II}}$ , ponieważ sprzężenie magnetyczne następuje z pominięciem atomu siarki. Jak zaznaczono, kąty  $\text{AgOO}$  i  $\text{OOAg}$  w ramach łańcuchów są zbliżone do  $180^\circ$ . Skutkuje to silnym sprzężeniem antyferromagnetycznym o stałej sprzężenia  $J = -30,8 \text{ meV}$  ( $J/k_B = -358 \text{ K}$ ).<sup>49,\*</sup> Sąsiednie łańcuchy  $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})^+]_n$  łączą się poprzez mostki  $\text{OSO}$  i tworzą dwuwymiarowe płaszczyzny, jednak sprzężenie jest dominujące wzdłuż opisanych wyżej struktur jednowymiarowych.

\* Wartość  $J/k_B = -179 \text{ K}$  podana w publikacji<sup>49</sup> została błędnie zaniżona dwukrotnie.

Tabela 19. Zestawienie odległości Ag-O (w Å) w strukturze  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ . Zestawienie zrobione z podziałem na  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Ag}^{2+}$ .

| Ag <sup>+</sup> |         |           |           |           | Ag <sup>2+</sup> |           |         |           |
|-----------------|---------|-----------|-----------|-----------|------------------|-----------|---------|-----------|
| Ag(I)a-O        | 2,26(2) | 2,460(19) | 2,718(19) | 2,843(16) | Ag(II)-O         | 2,055(18) | 2,13(2) | 2,424(17) |
|                 | 2,36(2) | 2,669(18) | 2,82(2)   |           |                  | 2,07(2)   | 2,15(2) | 2,609(17) |
| BVS             | 1,10(3) |           |           |           | BVS              | 2,08(5)   |         |           |
| Ag(I)b-O        | 2,27(7) | 2,36(7)   | 2,53(8)   |           |                  |           |         |           |
|                 | 2,38(6) | 2,49(6)   | 2,62(7)   |           |                  |           |         |           |
| BVS             | 0,99(2) |           |           |           |                  |           |         |           |

Atomy Ag(I) występują w dwóch otoczeniach. Atom Ag(I)a jest otoczony przez siedem atomów tlenu ustawionych w bipiramidę pentagonalną. Z kolei atom Ag(I)b znajduje się w środku odkształconego oktaedru. Długości wiązań Ag(I)-O dla obu atomów srebra są przedstawione w Tabeli 19. Parametr *BVS* dla Ag(I)a i Ag(I)b jest równy odpowiednio 1,10(3) i 0,99(2). Uwzględniając liczbę udokładnianych parametrów, otrzymane wartości są w bardzo dobrej zgodności z oczekiwanymi.

W przeciwieństwie do  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{SO}_3\text{F}$ ,<sup>179</sup> we fluorosiarczanie srebra o mieszanej wartościowości wszystkie atomy fluoru są terminalne. Podobnie jak w  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , ustawiają się one w ten sposób, żeby jak najwięcej atomów fluoru znajdowało się w liniowym tunelu biegnącym wzdłuż kierunku [100].

Pełna – poza krystalograficzną – charakteryzacja  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  była przedmiotem badań mgr. Tomasza Michałowskiego.<sup>49,\*</sup>

\* Zawiera się w niej synteza, analiza rozkładu termicznego, własności magnetycznych oraz struktury oscylacyjnej.

## Rozdział 13. $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ : trifluorometanosulfonian srebra (II)

---

W rozdziale tym opisano syntezę i własności trifluorometanosulfonianu (triflanu) srebra (II) – kolejnej soli tlenkowej  $\text{Ag}(\text{II})$  opisanej wcześniej w literaturze.<sup>12</sup> Przedstawiona została także częściowa charakterystyka  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  i  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ . Przedstawione poniżej wyniki dotyczące  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  i  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  zostały zawarte w dwóch publikacjach.<sup>200,179</sup>

### 13.1. Metody syntezy

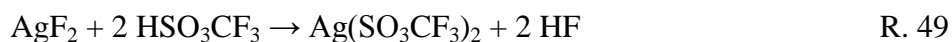
W celu otrzymania triflanu srebra (II) sprawdzono cztery różne ścieżki syntetyczne opisane poniżej.

**(a) Synteza opisana w literaturze używająca  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  i  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  jako substratów i wykorzystująca metatetyczną wymianę ligandów:**



60 mg  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  otrzymanego w reakcji R. 42 (z  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  i  $\text{KSO}_3\text{F}$ ) zalano nadmiarem (472 mg) kwasu triflikowego ( $\text{HSO}_3\text{CF}_3$ , Sigma-Aldrich, 98%). Ze względu na zbliżoną barwę triflanu i fluorosiarczanu srebra (II) oraz relatywnie niewielki przyrost objętości w trakcie konwersji, obserwacja wizualna mieszaniny nie mogła dostarczyć informacji na temat przereagowania układu. Otrzymaną zawiesinę pozostawiono w temperaturze pokojowej w szczelnym reaktorze z FEP na 3 godziny. Ze względu na nietrwałość termiczną fluorosiarczanu srebra (II) w podwyższonych temperaturach nie ogrzewano mieszaniny. Po czasie przeznaczonym na reakcję próbowano odparować pod próżnią mieszaninę kwasów znad osadu, lecz okazało się to niemożliwe. Ponadto uszkodzenie zaworu zamykającego reaktor wprowadziło niebezpieczeństwo dostania się wilgoci do środka. Wobec braku większych ilości  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  nie powtarzano reakcji.

**(b) Bezpośrednia reakcja  $\text{AgF}_2$  i  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$ :**

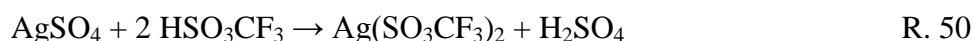


Do komercyjnego  $\text{AgF}_2$  umieszczonego w reaktorze z FEP dodano nadmiar zimnego ( $-35^\circ\text{C}$ )  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$ . W zależności od czystości zastosowanego kwasu, szybkość reakcji była różna. Dla kwasu triflikowego o czystości  $\geq 99\%$  reakcja jest bardzo powolna i trwa kilka tygodni. W przypadku użycia kwasu o czystości 98%, dodanie go do  $\text{AgF}_2$  powoduje natychmiastową i gwałtowną reakcję. W obu przypadkach produktem jest brązowe ciało stałe

o objętości znacznie większej niż wyjściowy fluorek. W celu odmycia pozostałości kwasu zastosowano perfluorodekalinę, z którą  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  dobrze się miesza. Tak powstały roztwór zdekantowano z nad osadu, po czym operację powtórzono dwukrotnie. Produkt osuszono poprzez odparowanie w temperaturze pokojowej dość lotnego perfluoryzowanego węgłowodoru. Zastosowanie perfluorodekaliny wynikało z czasowego braku aparatury niezbędnej do odparowania  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  pod próżnią.

Produkt zawiera  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ , jednak jest zanieczyszczony przez  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  i  $\text{AgF}_2$ , co wynika z analizy danych rentgenowskich i magnetycznych.

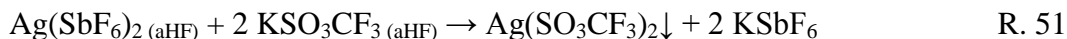
**(c) Metatetyczna wymiana ligandów pomiędzy  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  (przeprowadzona przez mgr. Tomasza Gilewskiego z Wydziału Chemii UW)**



Reakcja ta jest analogiczna do tej zastosowanej w syntezie (a), z tą różnicą, że wyparciu ulega tu anion siarczanowy. Ze względu na znacznie większą moc kwasu triflikowego niż  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , reakcja ta przebiega łatwo.

Do  $\text{AgSO}_4$  dodano nadmiar  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$ . Już po kilku sekundach czarny proszek przybrał barwę brązową. Po godzinie zlano ciecz z nad osadu i kilkakrotnie przemyto kolejnymi porcjami  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  w celu odmycia powstałego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Następnie, w celu usunięcia kwasu triflikowego, zawieszinę zalano perfluorodekaliną, po czym produkt osuszono pod próżnią. Na podstawie dyfrakcji proszkowej stwierdzono, że otrzymany produkt zawiera  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  jako krystaliczne zanieczyszczenie (patrz Rozdział 13.2). W jednej syntezie udało się uniknąć zanieczyszczenia triflanem srebra (I). Jako niekrystaliczne zanieczyszczenie obecny jest  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (wniosek na podstawie widm IR), który przypuszczalnie został zaokludowany w ziarnach  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

**(d) Reakcja pomiędzy  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  i  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  w bezwodnym fluorowodorze:**



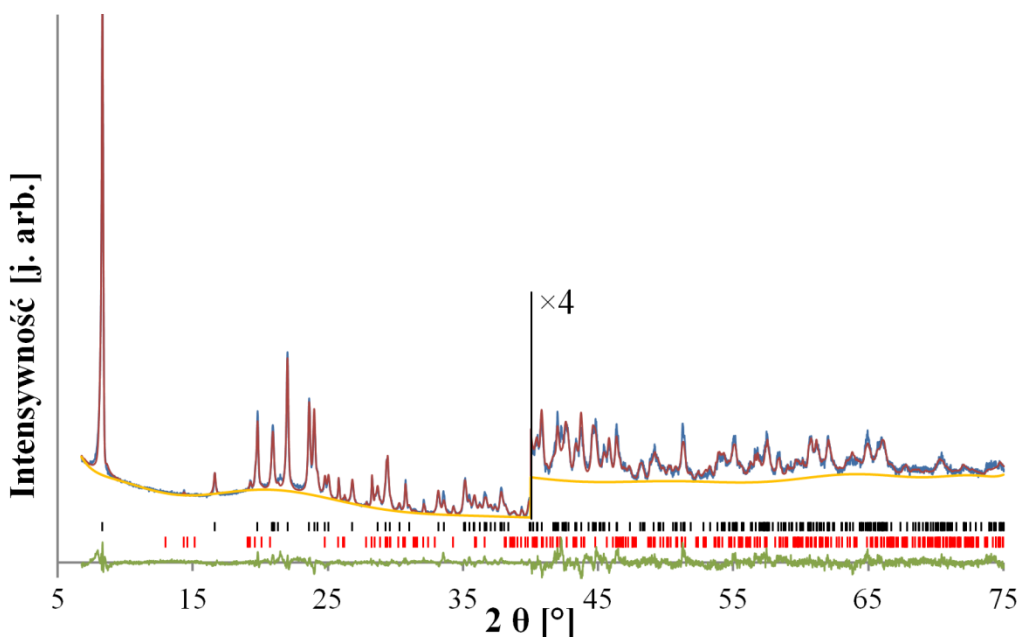
Jest to reakcja analogiczna do R. 42 w której otrzymano bardzo czysty  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ . W przypadku triflanu produkt ten również charakteryzuje się niskim poziomem zanieczyszczeń. Widma ramanowskie, IR a także pomiary dyfrakcyjne nie wykazały żadnych zanieczyszczeń magnetycznych. Na dyfraktogramie widać niewielką ilość triflanu srebra (I).

## ***13.2. Struktura krystaliczna***

Do wyznaczenia struktury krystalicznej  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  użyto dyfraktogramu dla produktu syntezy (c). Pomimo zanieczyszczeń w postaci  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , próbka ta okazała się najlepsza ze względu na brak  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ . Obecność triflanu srebra (I) bardzo utrudnia

udokładnianie struktury triflanu srebra (II), ponieważ refleksy (003) od AgOTf i (010) Ag(OTf)<sub>2</sub> odpowiadają bardzo zbliżonym i dużym odległościom międzypłaszczyznowym (odpowiednio: 10,937 Å i 10,670 Å) oraz mają największą intensywność. Skutkiem tego jest obecność na dyfraktogramie dwóch dużych i silnie asymetrycznych refleksów nakładających się na siebie. Ich duża asymetria oraz intensywność nie pozwalają na dekonwolucję przy zachowaniu dobrego opisu znacznie słabszych refleksów odpowiadających odległościom międzypłaszczyznowym mniejszym niż 10 Å i niosącym istotne informacje na temat ułożenia atomów w komórce elementarnej.

Zarejestrowany na dyfraktometrze Bruker D8 Discover zaopatrzonym w lampę miedziową w zakresie kątowym 2θ 5–75° dyfraktogram przedstawiono na Rysunku 69 (do udokładniania użyto regionu 6,7–75°). Badany proszek był zamknięty w kapilarze kwarcowej o średnicy 0,3 mm. Indeksacja dyfraktogramu została przeprowadzona w programie X-Cell. Tą metodą znaleziono komórkę elementarną posiadającą parametry zbliżone do komórki Cu(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>201</sup> co dało podstawę do przypuszczenia, że triflany Ag(II) i Cu(II) są izostrukтурalne. Szczegółowe dane na temat komórki Ag(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zostały przedstawione w Tabeli 20.



Rysunek 69. Dyfraktogram eksperymentalny (linia niebieska), teoretyczny (linia czerwona) i różnicowy (linia zielona) dla udokładnionej struktury Ag(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (refleksy zaznaczone czarnymi kreskami) zawierającym Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> jako zanieczyszczenie (refleksy zaznaczone czerwonymi kreskami). Tło: linia pomarańczowa.

Tabela 20. Parametry udokładniania oraz struktury  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

| Grupa przestrzenna |                           | $P\bar{1}$ (nr 2)       |                        |
|--------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|
| V                  | 235,68(10) Å <sup>3</sup> | Z                       | 1                      |
| $\rho$             | 2,85 g/cm <sup>3</sup>    | $\mu(\text{CuK}\alpha)$ | 22,54 mm <sup>-1</sup> |
| a                  | 4,9117(11) Å              | $\alpha$                | 79,955(14)°            |
| b                  | 5,1136(10) Å              | $\beta$                 | 75,771(16)°            |
| c                  | 11,033(3) Å               | $\gamma$                | 61,571(17)°            |
| R <sub>B</sub>     | 7,74%                     | R <sub>wp</sub>         | 14,28%                 |
| R <sub>p</sub>     | 14,47%                    | GOF                     | 2,20                   |

Ze względu na możliwość izostrukturalności triflanów miedzi (II) i srebra (II), jako modelu startowego do udokładniania użyto struktury  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .<sup>201</sup> W celu zachowania geometrii anionu, zastosowano więzy na długości wiązań oraz kąty między wiązaniami.\* Elipsoidy drgań termicznych były udokładniane izotropowo, przy czym wszystkie atomy tlenu i fluoru miały narzucone równe  $B_{\text{iso}}$  (różne dla O i F). Parametr  $B_{\text{iso}}$  dla atomu węgla nie był udokładniany, ponieważ zbiegał do wartości ujemnych. Do opisania tła zostało użytych 15 wielomianów Legendre’a. Do opisu kształtu refleksów użyto profilu pseudo-Voigta oraz modelu Bérara-Baldinozziego<sup>167</sup> 4-go rzędu do opisu ich asymetrii. Poprawka na absorpcję została wprowadzona dla  $\mu \cdot r = 1$ .

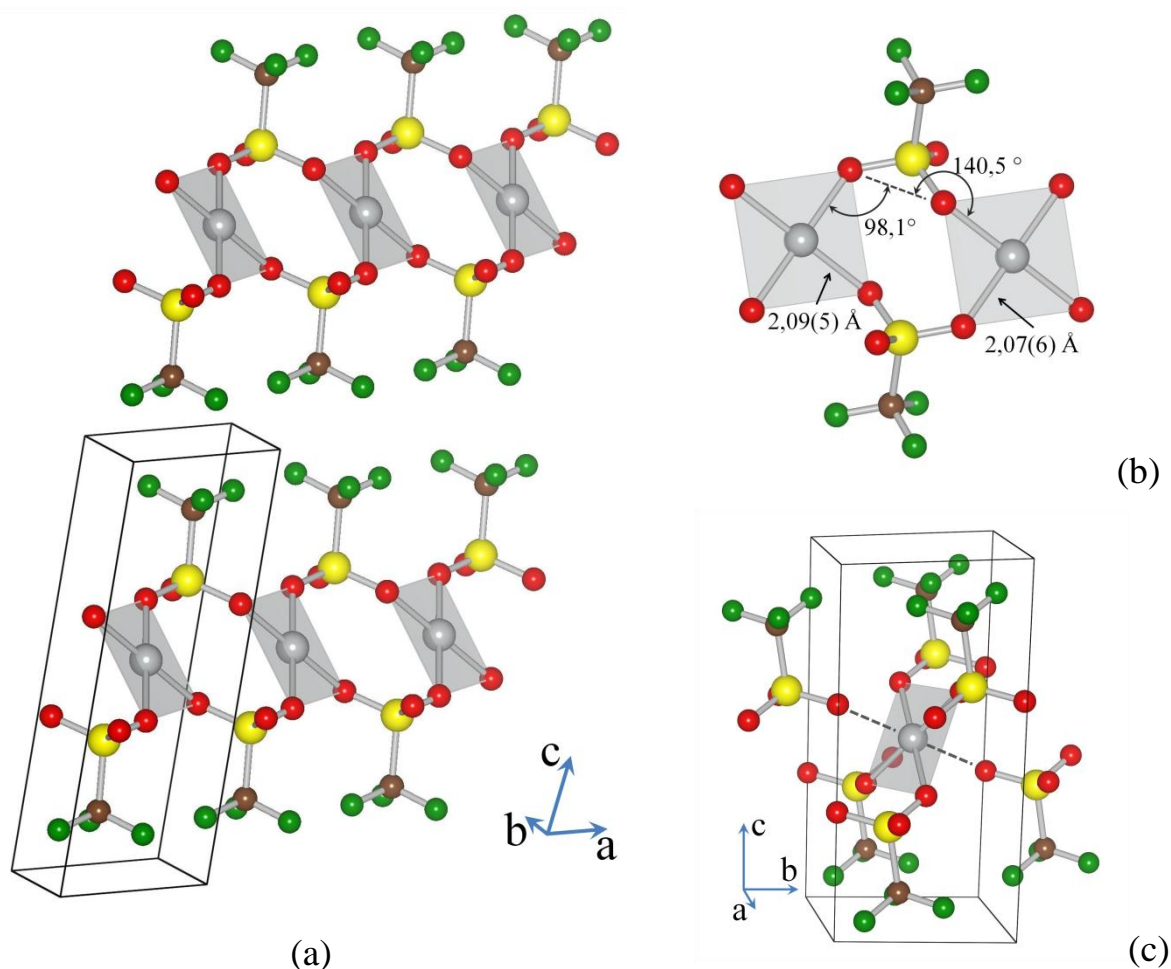
Struktura krystaliczna  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  została zdeponowana w bazie CCDC i otrzymała numer 829841.

Podobnie jak wiele innych triflanów (np.  $\text{Cu}(\text{II})$ ,<sup>201</sup>  $\text{Cs}$ ,<sup>202</sup>  $\text{Li}$ ,<sup>203</sup>  $\text{Ag}(\text{I})$ <sup>179</sup>), sól  $\text{Ag}(\text{II})$  tworzy dobrze wyodrębnione warstwy posiadające hydrofobowe grupy  $\text{CF}_3$  skierowane na zewnątrz ich (Rysunek 70 a). Wewnątrz znajdują się atomy srebra połączone ze sobą mostkami O-S-O. Srebro w  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  występuje w koordynacji wydłużonego oktaedru, przy czym ekwatorialne wiązania Ag-O mają długość 2,09(5) Å i 2,07(6) Å, natomiast apikalne wiązania mają długość 2,49(2) Å. Parametr  $BVS$  dla tego atomu srebra jest równy 2,17(9). W ramach każdej warstwy można wyróżnić jednowymiarowe łańcuchy utworzone przez atomy srebra połączone tylko przy pomocy wiązań ekwatorialnych. W przeciwieństwie do  $\text{AgSO}_4$ , w którym atomy srebra w łańcuchach są połączone tylko jednym mostkiem, w opisywanej tu soli kolejne dwa atomy srebra są połączone ze sobą przy pomocy dwóch mostków, których parametry zostały przedstawione na Rysunku 70 b. Pomiędzy sąsiednimi łańcuchami występują jedynie słabsze wiązania apikalne Ag-O (Rysunek 70 c).

Pomimo słabych oddziaływań międzywarstwowych i zapewne większej łupliwości wzdłuż nich, próbka nie wykazuje preferowanej orientacji kryształów.

\* Długości wiązań, d:  $d(\text{C-F})=1,29$  Å,  $d(\text{S-O})=1,44$  Å dla apikalnych atomów tlenu,  $d(\text{S-O})=1,47$  Å dla ekwatorialnych atomów tlenu,  $d(\text{S-C})=1,80$  Å, dla wszystkich długości wiązań  $s.u.=0,003$  Å; wartości kątów O-S-O, O-S-C, S-C-F i F-C-F w zakresie 108,47°–110,47° z  $s.u.$  z przedziału 0,2–0,5.





Rysunek 70. Struktura krystaliczna  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . (a) – warstwy wraz z ich wzajemnym ułożeniem, (b) – geometria połączenia sąsiednich atomów srebra przy pomocy dwóch mostków  $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ , (c) – zaznaczone wiązania apikalne  $\text{Ag}-\text{O}$  (przerwanymi liniami) stanowiące łącznik pomiędzy sąsiednimi łańcuchami w warstwie.

Obliczenia DFT przeprowadzone przez dr. Marianę Derzsi dają strukturę o bardzo dobrej zbieżności ze strukturą eksperymentalną. Na najlepszym poziomie obliczeń (HSE06, PBEsol) rozbieżność parametrów komórki elementarnej wynosi maksymalnie 1,5%, natomiast parametry sfery koordynacyjnej srebra (odległości  $\text{Ag}-\text{O}$ ) oraz geometrii mostka  $\text{AgOOAg}$  (kąty  $\text{AgOO}$  i  $\text{OOAg}$ ) różnią się maksymalnie o 3,3% w stosunku do danych krystalograficznych. W przypadku zastosowania innych metod obliczeniowych różnice są większe, co zostało podsumowane w Tabeli 21. Jednak należy dodać, że koszt obliczeń HSE06 jest nieporównywalnie większy niż dla metod LDA czy GGA.

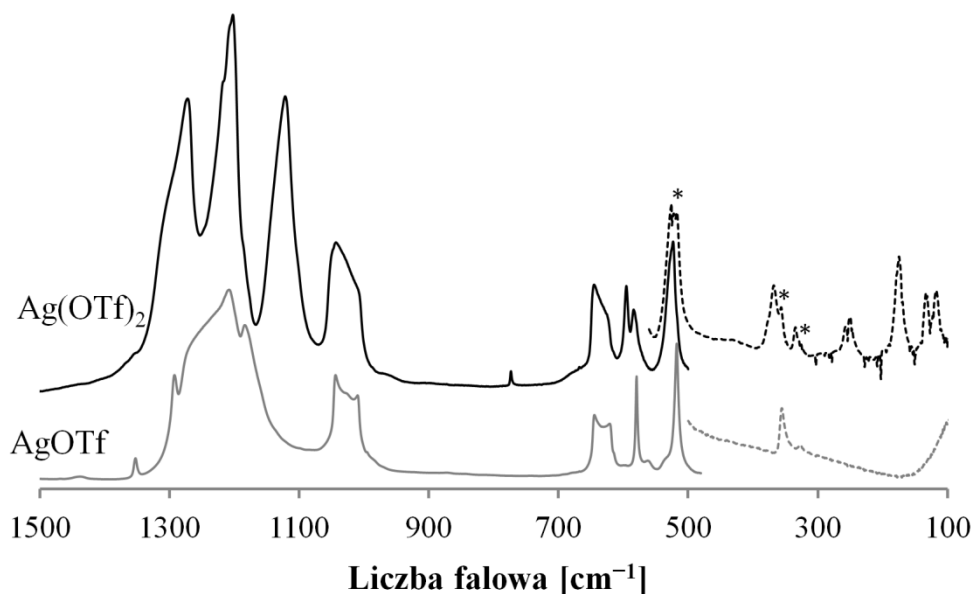
Tabela 21. Porównanie parametrów komórki i koordynacji srebra w  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  uzyskane przy pomocy różnych metod DFT z danymi eksperymentalnymi.<sup>200</sup>

|                    | <i>Eksperyment</i> | <i>LDA</i> | <i>GGA</i><br><i>(PBE)</i> | <i>GGA</i><br><i>(PBEsol)</i> | <i>HSE06</i><br><i>(PBEsol)</i> |
|--------------------|--------------------|------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| a (Å)              | <b>4,9117</b>      | 4,783      | 5,057                      | 4,964                         | 4,909                           |
| różnica (%)        |                    | -2,6       | 3,0                        | 1,1                           | 0,0                             |
| b (Å)              | <b>5,1136</b>      | 4,885      | 5,373                      | 5,219                         | 5,160                           |
| różnica (%)        |                    | -4,5       | 5,1                        | 2,1                           | 0,9                             |
| c (Å)              | <b>11,033</b>      | 10,689     | 11,339                     | 11,195                        | 11,033                          |
| różnica (%)        |                    | -3,1       | 2,8                        | 1,5                           | 0,0                             |
| $\alpha$ (°)       | <b>80,0</b>        | 80,6       | 80,8                       | 80,4                          | 80,5                            |
| różnica (%)        |                    | 0,8        | 1,1                        | 0,6                           | 0,7                             |
| $\beta$ (°)        | <b>75,8</b>        | 76,2       | 77,2                       | 76,6                          | 76,9                            |
| różnica (%)        |                    | 0,6        | 1,8                        | 1,1                           | 1,5                             |
| $\gamma$ (°)       | <b>61,6</b>        | 60,7       | 61,3                       | 61,3                          | 61,4                            |
| różnica (%)        |                    | -1,4       | -0,5                       | -0,4                          | -0,3                            |
| V(Å <sup>3</sup> ) | <b>235,7</b>       | 211,3      | 262,9                      | 247,0                         | 238,5                           |
| różnica (%)        |                    | -10,4      | 11,5                       | 4,8                           | 1,2                             |
| d(Ag-O)1           | <b>2,07</b>        | 2,136      | 2,223                      | 2,175                         | 2,154                           |
| różnica (%)        |                    | 2,9        | 7,1                        | 4,8                           | 3,8                             |
| d(Ag-O)2           | <b>2,09</b>        | 2,141      | 2,232                      | 2,184                         | 2,164                           |
| różnica (%)        |                    | 2,2        | 6,6                        | 4,3                           | 3,3                             |
| d(Ag-O)3           | <b>2,49</b>        | 2,455      | 2,66                       | 2,56                          | 2,548                           |
| różnica (%)        |                    | -1,4       | 6,8                        | 2,8                           | 2,3                             |
| Ag-O-O (°)         | <b>98,1</b>        | 93,17      | 97,5                       | 96,5                          | 96,9                            |
| różnica (%)        |                    | -5,0       | -0,7                       | -1,6                          | -1,2                            |
| O-O-Ag (°)         | <b>140,5</b>       | 135,4      | 139,1                      | 138,4                         | 138,9                           |
| różnica (%)        |                    | -3,6       | -1,0                       | -1,5                          | -1,2                            |

### 13.3. Widmo oscylacyjne

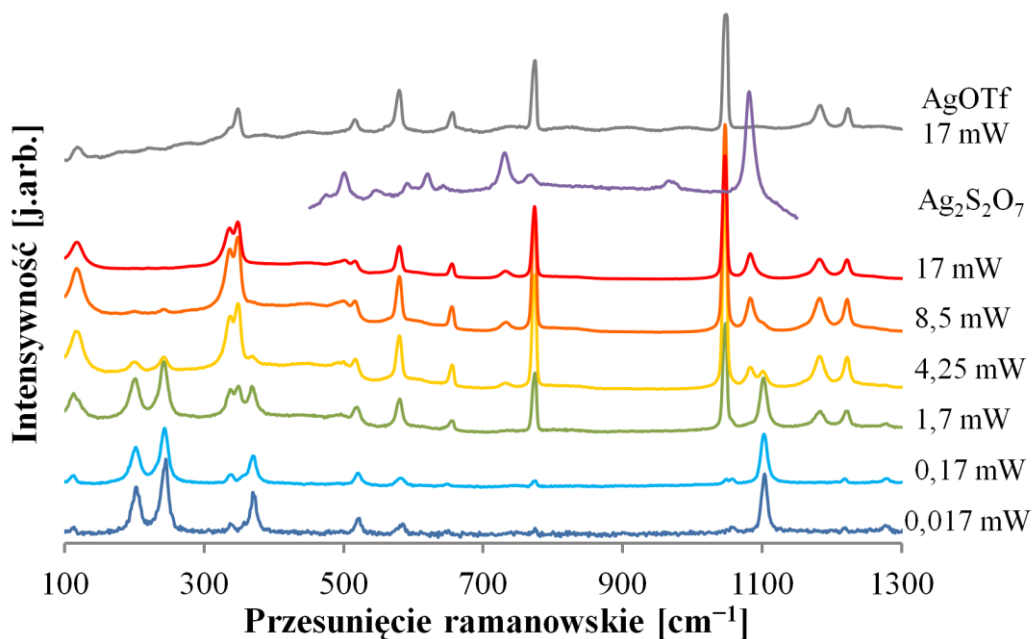
Widmo IR w zakresie 100–1500 cm<sup>-1</sup> zostało przedstawione wraz z widmem AgOTf na Rysunku 71. Do pomiaru użyto czystej próbki otrzymanej w reakcji (d). Do badań użyto handlowego AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. Widmo w średniej podczerwieni (powyżej 500 cm<sup>-1</sup>) zostało zmierzone dla związku umieszczonego na okienkach z AgCl. Zakres poniżej 500 cm<sup>-1</sup> został zmierzony z użyciem okienek polietylenowych. Dla obu soli widma nie były możliwe do sklejania, ze względu na zanieczyszczenia (w przypadku Ag(OTf)<sub>2</sub>) lub kształt tła (w przypadku AgOTf). Próby otrzymania widma czystej soli Ag(II) w zakresie niskich liczb falowych (< 500 cm<sup>-1</sup>) nie powiodły się. Powodem tego jest znaczna reaktywność triflanu srebra (II), który najprawdopodobniej redukuje się w reakcji z polietylenem, lub ulega rozkładowi w trakcie nanoszenia proszku na okienko. Również w przypadku widma

mierzonego w zakresie powyżej  $500\text{ cm}^{-1}$  widoczne są ślady AgOTf (patrz Rysunek 71 poniżej).



Rysunek 71. Widmo IR  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$  (czarna linia) i  $\text{AgOTf}$  (szara linia) w zakresie  $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ . Zakres poniżej  $500\text{ cm}^{-1}$  został wyróżniony linią przerywaną, ponieważ widma nie udało się skleić. Gwiazdkami oznaczono widoczne piki pochodzące od zanieczyszczenia solą srebra (I).

Widmo ramanowskie (Rysunek 72) zostało zmierzone przez dr. Zorana Mazeja dla związku zamkniętego w kapilarze kwarcowej. Zastosowany laser (He-Ne,  $632,8\text{ nm}$ ) miał możliwość regulacji mocy wiązki w zakresie  $0,017\text{--}17\text{ mW}$ . Już dla  $0,17\text{ mW}$  zaobserwowano rozkład próbki do  $\text{AgOTf}$  oraz  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Dalsze zwiększanie intensywności promieniowania spowodowało całkowity rozkład soli srebra (II). Wskazuje to na bardzo małą trwałość triflanu  $\text{Ag}(\text{II})$ . Zaobserwowanie pasm ramanowskich  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  dla produktu rozkładu fotochemicznego potwierdza ścieżkę rozkładu  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$  do pirosiarczynu (poprzez pękanie wiązań S-C), której krystaliczne produkty obserwowano w dyfraktogramie proszkowym. Nie podjęto badań w celu wyjaśnienia tego ciekawego zjawiska fotochemicznego.



Rysunek 72. Widmo Ramana zmierzone dla  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$  dla różnych mocy wiązki wzbudzającej (0,017-17 mW),  $\text{AgOTf}$  oraz  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  zmierzone dla mocy lasera 17 mW. Widoczny jest rozkład  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$  do  $\text{AgOTf}$  i  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  już dla mocy 0,17 mW.

Obserwowane pasma w widmie IR i ramanowskim zostały podsumowane w Tabeli 22. Widmo w podczerwieni zdominowane jest przez intensywne pasma w zakresie  $1000\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ , które przypisać można drganiom rozciągającym S-O i C-F. Ponieważ oba te pasma leżą w podobnym zakresie liczb falowych przez co dokładne przypisanie drgań anionu triflanowego było prezentowane w literaturze bardzo rzadko.<sup>204</sup> Niezwykle pomocne okazało się tu wsparcie obliczeniami kwantowomechanicznymi (DFT, metoda GGA dla superkomórki  $2\times 2\times 1$  bez uwzględnienia polaryzacji spinowej), dzięki którym możliwe było przypisanie pasm.

Obecność drgań rozciągających S-O w dużym zakresie liczb falowych jest zgodna z faktem, że spośród trzech atomów tlenu w anionie triflanowym, dwa tworzą znacznie krótsze i silniejsze wiązania do  $\text{Ag}(\text{II})$ . W porównaniu z solą  $\text{AgOTf}$ , której widmo oscylacyjne zostało przedstawione i opisane w Rozdziale 13.6.2 na stronie 163,  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$  wykazuje znaczne przesunięcie drgań rozciągających S-O w kierunku niższych częstości. Jest to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ  $\text{Ag}(\text{II})$  tworzy zdecydowanie bardziej kowalencyjne wiązania z atomami tlenu niż  $\text{Ag}(\text{I})$ , co z kolei osłabia wiązania S-O. Analogiczne obserwacje dotyczą drgań rozciągających wiązań Ag-O, które w soli srebra (II) są silniejsze i obserwowane około  $250\text{ cm}^{-1}$ , natomiast dla analogicznej soli srebra (I) przy  $119\text{ cm}^{-1}$ .

Porównanie położenia pasm ramanowskich i w podczerwieni dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  i  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ <sup>205,205</sup> wskazuje na znaczne podobieństwo obu widm. Jest to oczekiwane ze względu na izostrukturalność obu soli. Niewielkie różnice w położeniu pasm w zakresie drgań rozciągających S-O są wynikiem bardziej kowalencyjnego charakteru wiązań  $\text{Ag}(\text{II})\text{-O}$  niż

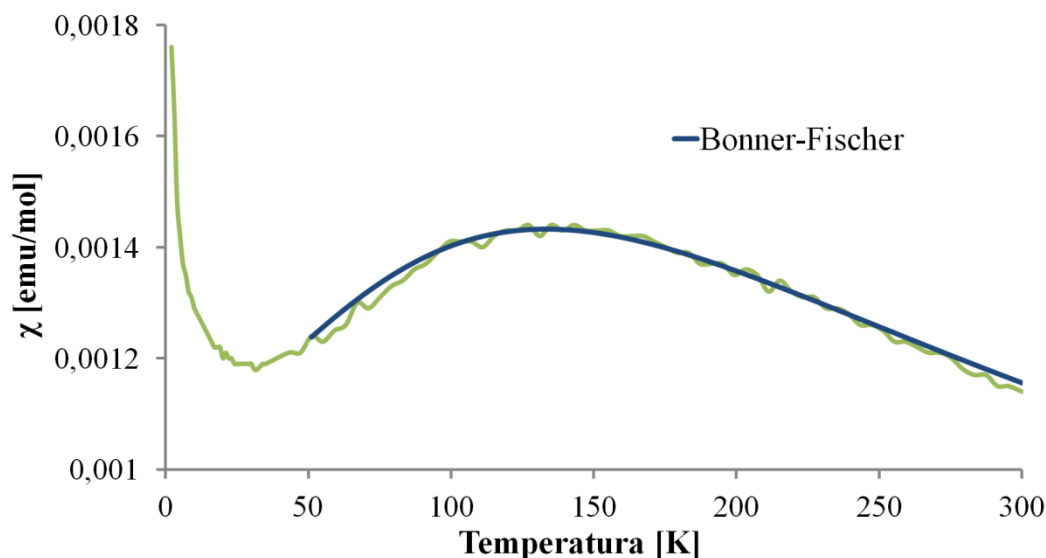
Cu(II)-O. Z tego powodu obserwuje się obniżenie częstotliwości drgań S-O atomów tlenu silnie związanych ze srebrem oraz podwyższenie częstotliwości drgań S-O terminalnych lub słabo związanych ze srebrem atomów tlenu w stosunku do odpowiednich drgań w soli miedzi (II).

Tabela 22. Zestawienie pozycji pasm oscylacyjnych (w podczerwieni oraz ramanowskich) dla  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$  (literaturowe<sup>12</sup> oraz otrzymane w opisywanych badaniach) oraz  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (literaturowe<sup>201,205</sup>) wraz z ich przypisaniem dla soli Ag(II) na podstawie obliczeń DFT.<sup>200</sup>

| $\text{Ag}(\text{OTf})_2$         |            |           | $\text{Cu}(\text{OTf})_2$          |                                       | Przypisanie  |
|-----------------------------------|------------|-----------|------------------------------------|---------------------------------------|--|
| IR<br>(literatura <sup>12</sup> ) | IR         | Raman     | IR<br>(literatura <sup>205</sup> ) | Raman<br>(literatura <sup>205</sup> ) | Tylko dla związku Ag(II)                                 |
| 1310 m, sh                        | 1313 sh    |           | 1310 sh                            |                                       | 1058+258 kombinacyjne                                    |
| 1274 vs                           | 1272 s     | 1278 w    | 1265 s                             | 1267 m                                | $\nu_{\text{SO}}^{\text{terminalne}}$                    |
| 1222 s, sh                        | 1219 m, sh |           | 1235 sh                            | 1235 m                                | $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$                             |
|                                   | 1209 w, sh |           |                                    | 1206 w                                | ślady AgOTf  |
| 1202 vs                           | 1202 vs    | 1217 w    | 1210 s                             |                                       | $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3+\text{SO}_3)$                |
| 1140 ms, sh                       | 1143 sh    |           | 1175 s                             |                                       | 773+370 kombinacyjne                                     |
| 1122 vs                           | 1122 s     |           |                                    | 1156 s                                | $\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$                              |
|                                   |            | 1103 vs   |                                    |                                       | $\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$                             |
|                                   |            | 1058 w    | 1040 s, br                         | 1085 s                                | $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3+\text{CF}_3)$                |
| 1035 s, b                         | 1035 s, b  |           |                                    |                                       | $\nu_{\text{as}}\text{SO}_3 + \nu_{\text{s}}\text{CF}_3$ |
| 775 w                             | 773 vw     | 774 w     | 740 w                              | 779 s                                 | $\delta\text{CF}_3(\text{parasolowe}) + \nu\text{SC}$    |
| 632 ms                            | 641 m      | 648 vw    | 635 sh                             | 659 m                                 | $\delta\text{SO}_3 + \nu\text{SC}$                       |
|                                   | 628 sh     |           |                                    |                                       | 370+258 kombinacyjne                                     |
| 610 m, sh                         |            |           | 625 s                              |                                       | ---  |
| 592 m                             | 595 m      | 582 m     | 605 s                              | 596 m                                 | $\delta(\text{SO}_3+\text{CF}_3)$                        |
| 580 m, sh                         | 580 w      |           |                                    | 586 sh                                | $\delta(\text{SO}_3+\text{CF}_3)$                        |
|                                   | 529 sh     | 520 m     |                                    | 526 w, sh                             | $\delta(\text{SO}_3+\text{CF}_3)$                        |
| 522 vs                            | 523 m      |           | 520 s                              |                                       | $\delta(\text{SO}_3+\text{CF}_3)$                        |
| 455 vw, b                         |            |           | 475 w                              | 430 w, b                              | ---  |
|                                   |            | 370 s     | 390 sh                             | 385 m                                 | ---  |
| 365 ms                            | 367 m      |           |                                    | 370 sh                                | $\nu_{\text{s}}(\text{AgO}_4)$ oddychające               |
|                                   |            | 365 sh    |                                    |                                       | $\delta(\text{SO}_3+\text{CF}_3)$                        |
| 348 w, sh                         |            |           |                                    |                                       | 250+117 kombinacyjne                                     |
| 335 w                             | 334 w      | 357 m     | 340 m                              | 355 m                                 | ---  |
|                                   |            | 337 w     |                                    |                                       | $\delta(\text{SO}_3+\text{CF}_3)$                        |
| 325 vw                            |            |           |                                    |                                       | ---  |
| nie mierzone                      | 258 sh     |           | 265 s                              |                                       | $\nu_{\text{as}}(\text{AgO}_4)$                          |
|                                   | 250 w      |           |                                    | 250 m                                 | $\nu_{\text{as}}(\text{AgO}_4)$                          |
|                                   |            | 242 vs    |                                    |                                       | $\nu_{\text{s}}(\text{AgO}_4)$                           |
|                                   |            | 231 w, sh |                                    | 225 m                                 |  |
|                                   |            | 202 s     | 210 s                              |                                       |  |
|                                   | 174 m      |           |                                    |                                       | $\delta(\text{AgO}_4) + \text{drgania sieci}$            |
|                                   | 132 w      |           |                                    |                                       |  |
|                                   | 117 w      | 112 m     |                                    |                                       |  |

### 13.4. Właściwości magnetyczne

Pomiar magnetyzacji w funkcji temperatury został wykonany na magnetometrze SQUID znajdującym się na Uniwersytecie w Lublanie przez dr. Zvonko Jagličicia dla próbki 10,9 mg  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$  umieszczonego w kwarcowym pojemniku. Dr Jagličić dopasował także zależność Bonnera-Fischera do otrzymanych wyników.



Rysunek 73. Magnetyzacja  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  w funkcji temperatury (linia zielona) oraz dopasowanie zależności Bonnera-Fischera w zakresie temperatur 50–300 K (linia niebieska).

Ze względu na małą masę próbki i jej niewielki moment magnetyczny otrzymane dane wykazują wysoki poziom szumów (Rysunek 73). Jakość danych pozwala natomiast stwierdzić, że zależność podatności magnetycznej od temperatury posiada szerokie maksimum w temperaturze 135 K. Jego kształt jest dobrze opisywany modelem Bonnera-Fischera, z którego uzyskano  $J/k_B = -208$  K ( $J = -18$  meV)<sup>\*</sup>, dla parametru  $g = 2,190$  wziętego z pomiaru EPR (wyniki przedstawione poniżej) w temperaturze 120 K. Sugeruje to jednowymiarowe sprzężenie antyferromagnetyczne w łańcuchach  $>\text{Ag}\langle\overset{0}{0}\overset{0}{0}\rangle\text{Ag}<$  przedstawionych na Rysunku 70. Potwierdzają to wyniki obliczeń DFT (GGA-PBEsol z polaryzacją spinową wykonane przez dr Marianę Derzsi), według których gęstość spinowa jest rozlokowana podobnie jak w  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  – na atomach srebra i tlenu, z pominięciem atomu siarki.

Należy tu wspomnieć, że pierwsze pomiary magnetyzacji triflanu srebra (II) były znacznie gorszej jakości i szerokie maksimum w 135 K nie było widoczne. Początkowo, ze względu na wyraźny wzrost  $\chi$  poniżej 30 K, przypuszczano, że sól ta jest ferromagnetyczna. Jednak dopiero obliczenia struktury magnetycznej przy użyciu metod teoretycznych wykazały jednowymiarowe antyferromagnetyczne uporządkowanie  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

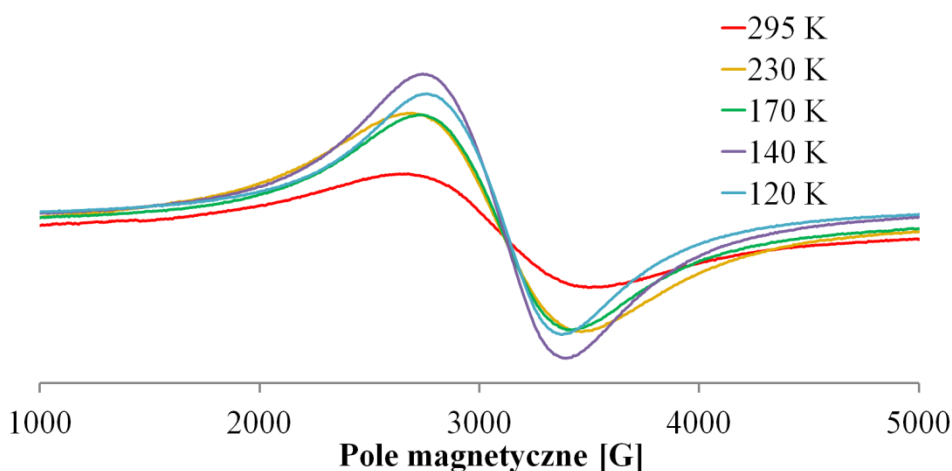
<sup>\*</sup> W pracy <sup>200</sup> błędnie podano wartość  $\frac{1}{2} J$  (tj. 9 meV).

Podobnie jak w przypadku  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  i  $\text{AgSO}_4$ , istotną rolę w oddziaływaniu spinów odgrywają mostkujące atomy tlenu z pominięciem atomu siarki. Z obliczeń wynika także, że najbardziej korzystne energetycznie jest ferromagnetyczne sprzężenie sąsiednich łańcuchów. Obliczone wewnątrzłańcuchowe stałe sprzężenia magnetycznego,  $J_{\text{intra}}$ , są co do modułu około 30 razy większe od stałych sprzężenia międzylańcuchowego  $J_{\text{inter}}$ . Chociaż obliczone wartości ( $|J_{\text{intra}}| \approx 34 \text{ meV}$ ) są znacznie zawyżone w stosunku do wartości eksperymentalnej, pozwalają określić główną ścieżkę, na której jest realizowane sprzężenie magnetyczne. Uzasadnia to nazywanie triflanu srebra (II) jednowymiarowym antyferromagnetykiem.

Dane uzyskane na temat  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  w obecnych badaniach potwierdzają przypuszczenia autorów poprzednich badań, którzy sugerowali antyferromagnetyczny charakter tego związku na podstawie zanizonej w stosunku do oczekiwanej wartości efektywnego momentu magnetycznego.<sup>12</sup>

W porównaniu do  $\text{AgSO}_4$  czy  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ , energia oddziaływania magnetycznego między centrami paramagnetycznymi triflanu srebra (II) jest mniejsza. Przyczyną tego jest różna geometria mostków, poprzez które realizuje się sprzężenie. W triflanie kąty  $\text{AgOO}$  i  $\text{OOAg}$  (dla atomów tlenu wiążących do sąsiednich atomów srebra w ramach jednego łańcucha) mają wartość  $98,1^\circ$  i  $140,5^\circ$  (Rysunek 70 b). Zatem odchylenie od liniowości jest tu dużo większe niż w przypadku przytoczonych wyżej jednowymiarowych antyferromagnetyków. Dla przypomnienia w  $\text{AgSO}_4$  kąty te są w zakresie  $156,3\text{--}170,7^\circ$ , natomiast w  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  pomiędzy  $162,7^\circ$  a  $176,6^\circ$ .

Istotnym czynnikiem obniżającym energię oddziaływania spinów jest mała siła koordynacji anionu triflanowego w porównaniu z siarczanowym. Ma to przełożenie na wartość gęstości spinowej na atomach srebra i tlenu. Podobnie jak w przypadku  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , na atomie srebra jest ona większa co do modułu niż w  $\text{AgSO}_4$  i wynosi  $\pm 0,51 \mu_B$ , natomiast na ekwatorialnych atomach tlenu jest mniejsza i jest w przedziale między  $\pm 0,06 \mu_B$  a  $\pm 0,07 \mu_B$ . Zgodnie z przewidywaniami, na apikalnym atomie tlenu gęstość spinowa jest znacznie niższa i równa  $\pm 0,01 \mu_B$ .



Rysunek 74. Widmo EPR  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  zarejestrowane w temperaturach pomiędzy 120 K a 295 K. Sygnał nie wykazuje rozszczepienia.

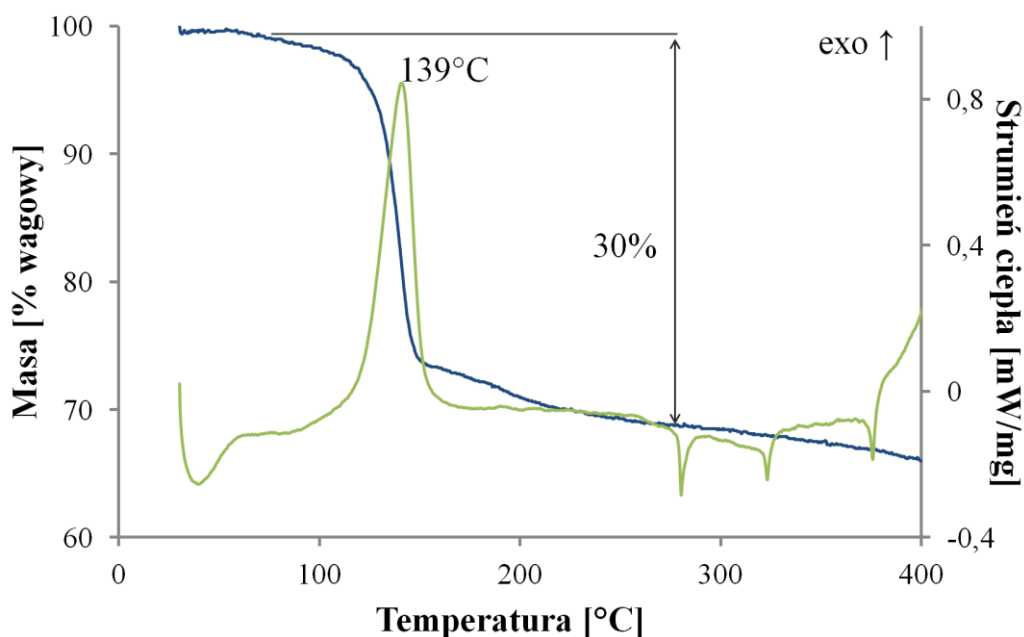
Widmo EPR zmierzone zostało w pięciu temperaturach: 120 K, 140 K, 170 K, 230 K i 295 K na przyrządzie Bruker ELEXYS 500. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rysunku 74. Zaobserwowano jedynie szeroki sygnał bez wyraźnego wyodrębnienia trzech wartości czynników  $g$ , czego przyczyną może być znaczne oddziaływanie dipolowe między sąsiednimi (odległość Ag(II)-Ag(II) równa 4,91 Å, tj. nieco więcej niż w AgSO<sub>4</sub>) centrami paramagnetycznymi.<sup>183</sup> W celu zrozumienia pochodzenia tak szerokiego sygnału EPR konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań.

Ze względu na czasowy brak dostępu do urządzenia wyposażonego w przystawkę helową, niemożliwe było wykonanie pomiarów w niższych temperaturach. Jednak otrzymane dane dobrze korespondują z zależnością  $\chi$  od  $T$ , ponieważ najsilniejszy sygnał EPR zarejestrowano dla 140 K, czyli prawie w maksimum podatności magnetycznej Ag(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ważnym parametrem otrzymanym na podstawie danych EPR jest także wartość czynnika  $g$ , którego znajomość pozwoliła na zmniejszenie liczby parametrów dopasowywanych w modelu Bonnera-Fischera. W 295 K obserwuje się izotropowy sygnał z  $g_{295K} = 2,199$ , natomiast w 120 K na podstawie dopasowania (przeprowadzonego przez dr. J. Szydłowską) aniozotropowego czynnika  $g$  otrzymano  $g_1 = 2,190$ ,  $g_2 = 2,195$  i  $g_3 = 2,1875$ . Wartość literaturowa<sup>12</sup> dla temperatury pokojowej jest nieco niższa ( $g_{295K} = 2,175$ ) od wyznaczonej w obecnych badaniach.

### ***13.5. Rozkład termiczny***

Analiza rozkładu termicznego Ag(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> została przeprowadzona zarówno na płycie grzejnej, jak i w termograwimetrze, przy użyciu próbki o masie 2,566 mg i ustalonej szybkości ogrzewania równej 5 K/min.





Rysunek 75. Krzywe TG i DSC dla rozkładu termicznego  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  dla szybkości ogrzewania równej 5 K/min.

Na podstawie danych z termograwimetru można stwierdzić, że rozkład termiczny zaczyna się już w temperaturze około 50°C,\* o czym świadczy początek spadku masy. Jest to przemiana silnie egzotermiczna i, wnioskując z braku punktów przegięcia na krzywej TG i obecności jednego pików na krzywej DSC, również jednoetapowa. W jej wyniku próbka traci około 30% masy. Obserwacja wizualna rozkładu na płycie grzejnej wykazała, że rozpoczyna się w jednym punkcie próbki, po czym następuje jego szybka propagacja na pozostałą jej objętość. Widoczne są przy tym duże ilości wydzielanych białych dymów. Wolniejszy proces rozkładu obserwowany w termograwimetrze wynika z braku propagacji reakcji na całą objętość próbki, ponieważ tworzyła cienki dysk na dnie naczynia. Na płycie grzewczej użyto znacznie więcej proszku w formie małego kopca.

Na podstawie danych ze spektrometru masowego wynika, że rozkład termiczny jest zakończony już w 150°. Jednak na krzywej TG obecny jest jeszcze powolny spadek masy aż do temperatury 285°C. W trakcie tego procesu spektrometr masowy rejestrował niezidentyfikowane gazy, jednak różne od tych powstałych przez rozkład termiczny  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$ . Dyfrakcja rentgenowska na proszkach wskazuje na niemal wyłączną obecność triflanu srebra (I) w produktach rozkładu, co jest zgodne z obserwowanym w 285°C przejściem fazowym tej soli.<sup>179</sup> Produkty fragmentacji wydzielonych w rozkładzie termicznym gazów rejestrowane przez spektrometr masowy w trakcie eksperymentu w termograwimetrze wskazują na obecność  $\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  oraz  $(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3$  jednak bez obecności tlenu. Powyższe obserwacje można wytłumaczyć następującym przebiegiem procesu rozkładu  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$ :

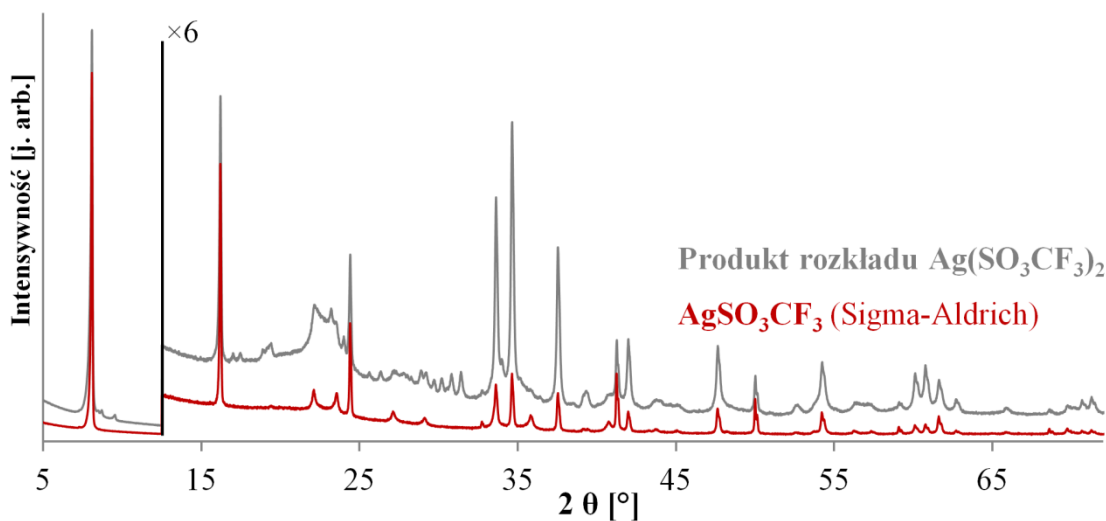
\* Spektrometr masowy zaczyna rejestrować wzrost poziomu gazowych produktów rozkładu powyżej temperatury 80°C.



przy czym, zgodnie z doniesieniami literaturowymi,<sup>206</sup> powstający  $(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  jest w tej temperaturze nietrwały i ulega rozkładowi *in situ* zgodnie z poniższym mechanizmem zaproponowanym przez Nofle'a i Cady'ego:<sup>206</sup>



Podobnie jak w przypadku fluorosiarczanu srebra (II), obserwowany ubytek masy jest zaniżony w stosunku do spodziewanego. Można to wytłumaczyć bardzo dużą reaktywnością wydzielanych gazów, które mogły w pewnym stopniu reagować zarówno z materiałem tygielka ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), w którym wykonywany był pomiar próbką, jak i z powstającym triflanem srebra (I). Przemawia za tym obecność pików na dyfraktogramie produktu rozkładu w  $150^\circ\text{C}$  (prowadzonego na płycie grzejnej) pochodzących od niezidentyfikowanych zanieczyszczeń a także ubytek masy po zakończeniu procesu rozkładu soli  $\text{Ag}(\text{II})$  (Rysunek 76).



Rysunek 76. Dyfraktogramy proszkowe produktu rozkładu  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  w  $150^\circ\text{C}$  (szara linia) oraz komercyjnego  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  (czerwona linia). Refleksy nieobecne na dyfraktogramie  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  pochodzą od zanieczyszczenia niezidentyfikowanym związkiem. Zakres powyżej  $12,5^\circ$  został powiększony 6-krotnie.

W ramach próby wyjaśnienia możliwych reakcji wtórnych, przeprowadzono reakcję pomiędzy  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  i  $\text{SO}_3$  i dokonano charakterystyki otrzymanego produktu pod kątem analizy termicznej, strukturalnej oraz otrzymanego widma IR. Otrzymane wyniki przedstawiono w Rozdziale 13.7 poniżej. Jednak stwierdzono, że nie jest to związek, który stanowi zanieczyszczenie triflanu srebra (I) powstałego po rozkładzie termicznym  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$ .

Najprawdopodobniej w reakcjach wtórnych istotna jest rola rodników  $\text{CF}_3^\bullet$ , jednak nie podjęto dalszych działań w celu jej wyjaśnienia.

### ***13.6. $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ : trifluorometanosulfonian srebra (I)***

Pomimo szerokiego zastosowania tej soli, jej gruntowna charakterystyka nie została przeprowadzona. W kontekście niniejszej pracy najistotniejsze są aspekty strukturalne oraz widma oscylacyjne, które pozwalają na identyfikację AgOTf jako zanieczyszczenie lub produkt rozkładu  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

#### ***13.6.1. Struktura krystaliczna w temperaturze pokojowej***

Struktura krystaliczna AgOTf została wyznaczona z danych monokrystalicznych przez dr. hab. M. K. Cyrańskiego z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego dla kryształu schłodzonego do temperatury 100 K.<sup>179</sup> Sól ta krystalizuje w komórce  $R\bar{3}$ . Jest to struktura o charakterze warstwowym (Rysunek 77). Wszystkie atomy srebra leżą na płaszczyźnie (003) i są koordynowane przez sześć atomów tlenu w formie oktaedru. Podobnie jak w  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$ , oddziaływanie sąsiednich warstw ogranicza się do słabych oddziaływań van der Waalsa pomiędzy grupami  $\text{CF}_3$ .

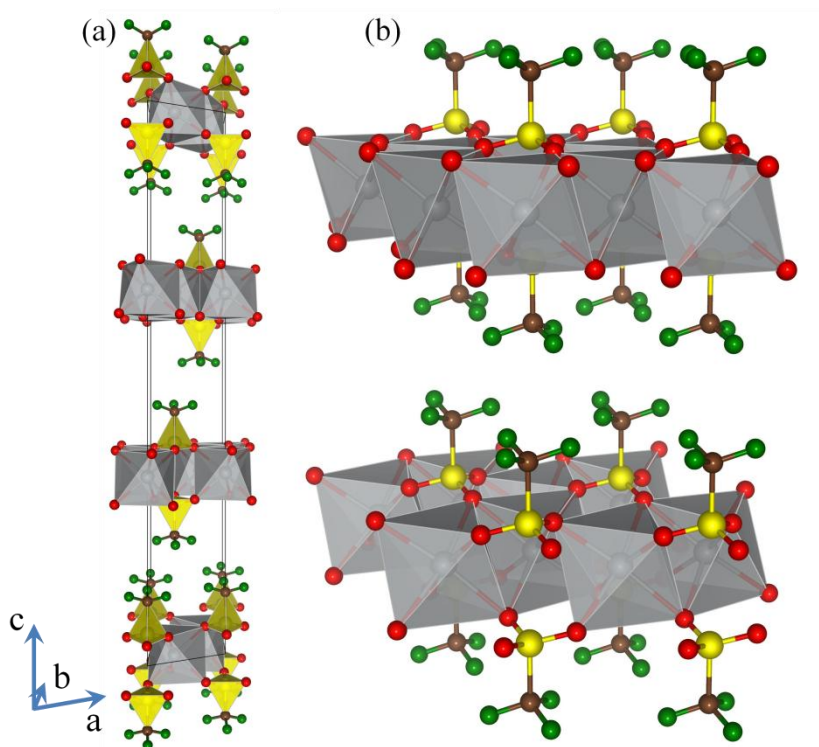
Do celów niniejszej pracy niezbędne było określenie parametrów komórki w temperaturze pokojowej. Do tego celu wykorzystano dane proszkowe otrzymane w temperaturze pokojowej dla soli komercyjnej.\* Proszek był szczelnie zamknięty w kapilarze kwarcowej o średnicy 0,3 mm. Zarejestrowany dyfraktogram przedstawiono na Rysunku 78.

Cechą charakterystyczną tego dyfraktogramu jest bardzo duża intensywność refleksu (003) w porównaniu do pozostałych (ma on ok. 7 większą intensywność niż refleks (006)). Na zamieszczonym dyfraktogramie widać, że refleksy o indeksach (h k 3l) – zaznaczone niebieskimi prostokątami – wykazują wyraźnie węższy profil w porównaniu do pozostałych refleksów. Dokładna analiza wykazuje także, że refleksy (003l) mają mniejszą szerokość połówkową, niż refleksy (h k 3l) dla  $h \neq 0$  lub  $k \neq 0$ . Różnica szerokości refleksów jest na tyle znaczna,<sup>†</sup> że nie było możliwe dobre analityczne opisanie profili wszystkich refleksów pomimo zastosowania modelu anizotropowego poszerzenia refleksów.<sup>207</sup>

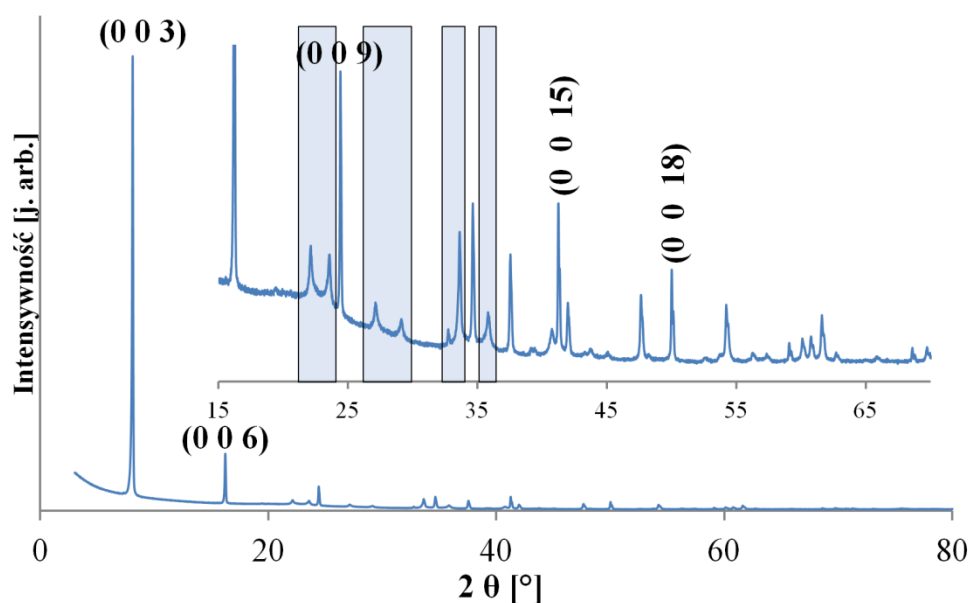
---

\* Wobec braku kryształu, dla którego wykonano pomiar w 100 K.

† Dla przykładu  $\text{FWHM}(104) \approx 0,220^\circ$ ,  $\text{FWHM}(009) \approx 0,087^\circ$ , natomiast różnica i ich położeniu jest niewielka i wynosi  $2,4^\circ$ .



Rysunek 77. (a) Widok komórki elementarnej AgOTf wzdłuż osi  $b$ . (b) Przedstawienie sąsiednich warstw oddziałujących ze sobą jedynie grupami  $CF_3$ .



Rysunek 78. Dyfraktogram proszkowy AgOTf w zakresie kąta  $2\theta$  3–80°. Opisane refleksy mają indeksy ( $h\ k\ l$ ) i wykazują znacznie mniejszą szerokość połówkowej niż pozostałe. Refleksy o największej szerokości połówkowej zostały wyróżnione kolorem niebieskim.

Z tego względu nie udało się udokładnić pozycji atomów dla struktury w temperaturze pokojowej. W przypadku triflanów wapnia, magnezu, baru i cynku również obserwuje się anizotropowe poszerzenie refleksów, jednak nie uniemożliwiło to rozwiązania ich struktury krystalicznej.<sup>201</sup> W przypadku soli Ag(I) możliwe było wyznaczenie parametrów sieci

krystalicznej. Zestawienie parametrów komórki w temperaturze 100 K oraz w temperaturze pokojowej zostało umieszczone w Tabeli 23.

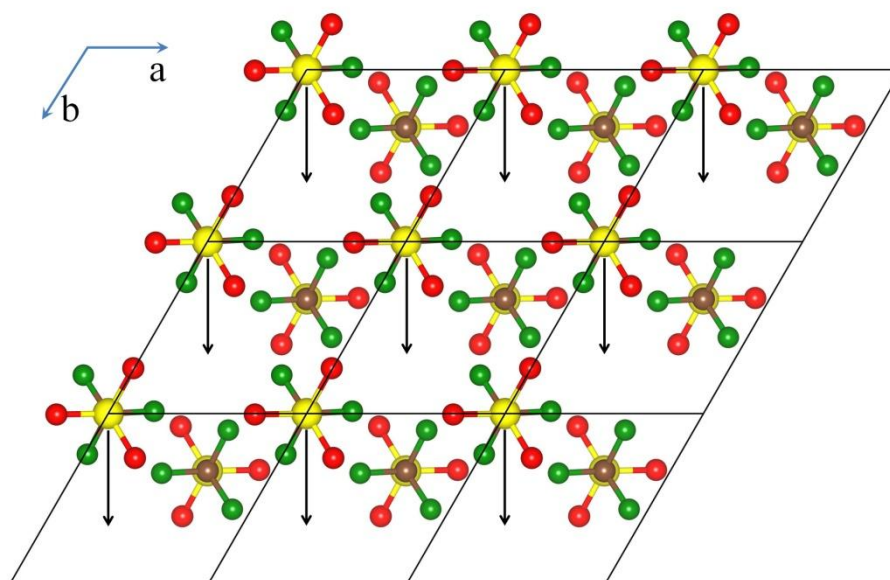
Tabela 23. Zestawienie parametrów komórki elementarnej AgOTf w temperaturach 100 K i 300 K.

| Grupa przestrzenna |                         | $R\bar{3}$ (nr 148) |            |
|--------------------|-------------------------|---------------------|------------|
| 100 K <sup>a</sup> |                         | 293 K <sup>b</sup>  |            |
| V                  | 798,1(8) Å <sup>3</sup> | V                   | 806,96(14) |
| a = b              | 5,312(3) Å              | a = b               | 5,3290(5)  |
| c                  | 32,66(2) Å              | c                   | 32,812(3)  |

<sup>a</sup> dane monokrystaliczne

<sup>b</sup> dane proszkowe

Znaczne zróżnicowanie szerokości połówkowej można wytłumaczyć łatwością wzajemnego przemieszczania warstw [AgOTf] przedstawionego poniżej na Rysunku 79. Wynika ono z faktu, że istnieją dwa wzajemne ustawienia anionów w sąsiednich warstwach, które są równocenne energetycznie.

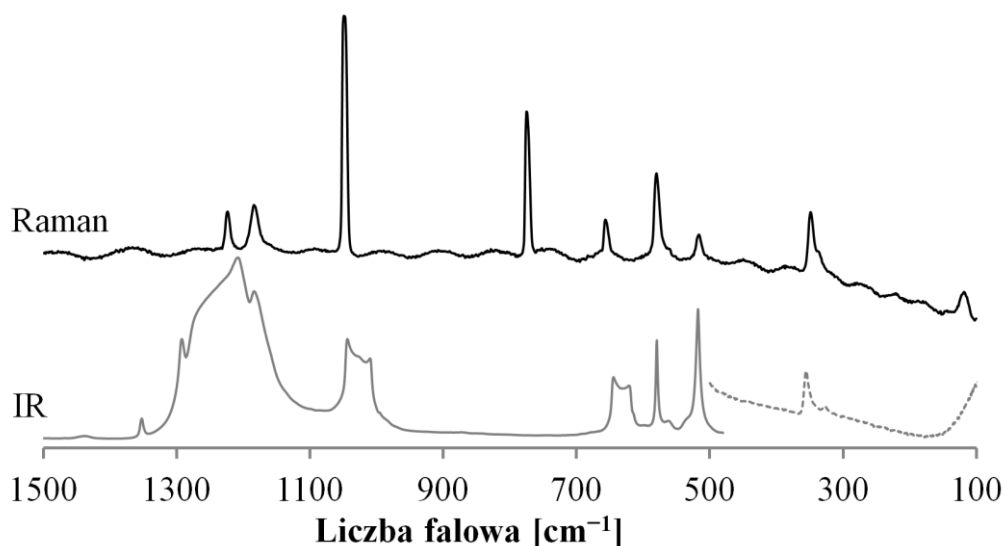


Rysunek 79. Obrazowe przedstawienie wzajemnego przemieszczenia warstw [AgOTf] w triflanie srebra (I). Żółte kule: S, czerwone kule: O, zielone kule: F, brązowe kule: C. Ustawienie wyjściowe oraz ułożenie anionów górnej warstwy (tj. bez widocznych atomów węgla) w pozycjach wskazanych strzałkami są sobie energetycznie równoważne.

Wzajemne przemieszczenie warstw skutkuje skróceniem drogi koherentnego rozpraszania w kierunkach (hkl), dla  $h \neq 0$  lub  $k \neq 0$ . Przemieszczenie warstw stanowi zatem *de facto* granicę krystalitu w tych kierunkach. i powoduje poszerzenie generowanego refleksu. Refleksy (0 0 3l) nie ulegają poszerzeniu, ponieważ opisane przemieszczenie warstw nie powoduje zmiany rozkładu gęstości elektronowej w kierunku [001].

### 13.6.2. Widmo oscylacyjne

Zarejestrowane widma oscylacyjne (IR i ramanowskie) w zakresie  $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  przedstawiono na Rysunku 80. Lista pasm została zamieszczona w Tabeli 24. W celu przypisania pasm konkretnym drganiom, dr Derzsi wykonała obliczenia ich liczb falowych metodą DFT, jednak bez wyznaczania ich intensywności. W celu osiągnięcia lepszej zgodności z eksperymentem obliczone wartości zostały przemnożone przez czynnik 1,05.\* Na tej podstawie okazało się, że drgania rozciągające C-F tworzą pasma powyżej  $1183\text{ cm}^{-1}$ , podczas gdy drgania rozciągające S-O są widoczne w zakresie  $1000\text{--}1181\text{ cm}^{-1}$ . Drganie przy  $774\text{ cm}^{-1}$  jest obserwowane jedynie w widmie ramanowskim i przypisane są mu drganie rozciągające S-C oraz parasolowate drganie deformacyjne grupy  $\text{CF}_3$ . Drgania zginające są znajdują się w zakresie  $350\text{--}657\text{ cm}^{-1}$ , natomiast drgania rozciągające wiązań Ag-O w zakresach  $150\text{--}340\text{ cm}^{-1}$  (antysymetryczne) i przy  $119\text{ cm}^{-1}$  (dranie oddychające  $[\text{AgO}_6]$ ).



Rysunek 80. Zestawienie widm w podczerwieni i ramanowskiego dla  $\text{AgOTf}$ . Falisty kształt tła widma Ramana jest artefaktem technicznym a nie własnością próbki.

Niższa częstotliwość drgań rozciągających Ag-O w porównaniu do soli srebra (II) wskazuje na mniejszy charakter wiązania kowalencyjnego pomiędzy srebrem a tlenem.

Zgodnie z oczekiwaniami, dla bardziej kowalencyjnego wiązania Ag-O w porównaniu do np. Rb-O w  $\text{RbOTf}$ , pasma pochodzące od drgań rozciągających S-O w soli srebrowej są przesunięte w kierunku niższych liczb falowych w stosunku do soli rubidu<sup>208</sup> o około  $30\text{ cm}^{-1}$ .

\* Jest to zabieg dopuszczalny i często stosowany w tego typu obliczeniach.

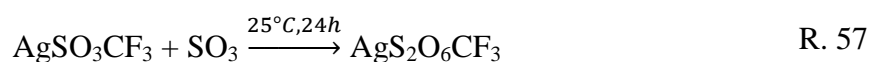
Tabela 24. Zestawienie położenia pasm obserwowanych w widmach IR i ramanowskim AgOTf wraz z ich przypisaniem na podstawie obliczeń DFT.

| IR      | Raman        | DFT* | Przypisanie  |
|---------|--------------|------|--|
| 1437 w  |              | ---  | zanieczyszczenie   |
| 1351 w  |              | ---  | drżanie kombinacyjne (774 R + 580 IR)                      |
| 1291 m  |              | ---  | drżanie kombinacyjne (774 R + 518 IR)                      |
| 1266 sh |              | ---  | zanieczyszczenie   |
|         | 1224 w       | 1225 |  |
| 1206 vs |              | 1220 | $\nu_{as} \text{CF}_3$                                     |
|         | 1183 w       | 1209 |  |
| ---     |              | 1194 | $\nu_s \text{CF}_3$  |
| 1181 s  |              | 1181 |  |
| ---     |              | 1178 | $\nu_{as} \text{SO}_3$                                     |
|         | 1048 vs      | 1042 | $\nu_s \text{SO}_3$  |
| 1043 m  |              |      | zanieczyszczenie   |
| 1024 sh |              |      |  |
| 1009 m  |              | 1002 | $\nu_s \text{SO}_3$  |
|         | 965 vw       | ---  | zanieczyszczenie   |
| 866 vw  |              | ---  | drżanie kombinacyjne (774 R + 89 IR)                       |
|         | 774 m        | 778  |  |
| ---     |              | 777  | $\nu \text{CS} + \text{drżanie parasolowate } \text{CF}_3$ |
|         | 731 vw       | ---  |  |
| 675 sh  |              | ---  | zanieczyszczenie   |
|         | 657 w        | 648  | drżanie parasolowate $\text{SO}_3$                         |
| 644 w   |              | ---  | zanieczyszczenie   |
| 620 w   |              | 614  | drżanie parasolowate $\text{SO}_3$                         |
| 580 m   |              | 571  | $\delta \text{F-C-F} + \delta \text{O-S-O}$                |
|         | 579 m        | 571  | $\delta \text{F-C-F} + \delta \text{O-S-O}$                |
| 560 vw  | 560 sh       | ---  |  |
| 536 vw  |              | ---  | zanieczyszczenie   |
|         | 518 vw       | 512  | $\delta \text{F-C-F} + \delta \text{O-S-O}$                |
| 518 m   |              | 511  | $\delta \text{F-C-F} + \delta \text{O-S-O}$                |
|         | 484 vw       | ---  |  |
| 472 vw  |              | ---  | zanieczyszczenie   |
| 353 w   |              | 345  | $\delta \text{O-S-C-F}$                                    |
|         | 347 w        | 338  | $\delta \text{O-S-C-F}$                                    |
|         | 339 sh       | 325  | $\nu_s [\text{AgO}_6] + \nu \text{CS}$                     |
| 324 w   |              | 318  | $\nu_{as} [\text{AgO}_6] + \nu \text{CS}$                  |
|         | 222 vw       | 214  | $\nu [\text{AgO}_6] + \delta \text{O-S-C-F}$               |
| ---     |              | 214  |  |
| ---     |              | 190  |  |
|         | ---          | 182  | zahamowane rotacje $\text{SO}_3$                           |
| ---     |              | 146  | drżania rozciągające i deformacyjne $[\text{AgO}_6]$       |
|         | 119 w        | 126  | drżanie oddychające $[\text{AgO}_6]$                       |
|         | Nie mierzone | 93   | drżania sieci (drżania Ag w płaszczyźnie)                  |
| 89 m    |              | 88   |  |
|         |              | 56   | drżania sieci  |
|         |              | 51   |  |
|         |              | 43   | zahamowane rotacje $\text{CF}_3 + \text{drżania sieci}$    |
| 52 w    |              | 39   | drżania sieci  |
| 37 w    |              | 35   | drżania sieci (drżania Ag poza płaszczyznę)                |
|         |              | 27   | drżania sieci  |

\* obliczone liczby falowe zostały przemnożone przez czynnik 1,05.

### 13.7. $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ : trifluorometanodisiarczan srebra (I)

Jak wspomniano powyżej, sól tę otrzymano przy próbie określenia tożsamości zanieczyszczeń  $\text{AgOTf}$  powstających w rozkładzie termicznym  $\text{Ag}(\text{OTf})_2$ . Synteza przebiegała w następujący sposób: równomolowe ilości  $\text{AgOTf}$  i  $\text{SO}_3$  zmieszano w reaktorze z FEP, zamknięto szczelnym korkiem teflonowym i pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie nie widać  $\text{SO}_3$  (wcześniej występującego w postaci włókien tworzących watę), ale pozostał jedynie biały proszek. Na podstawie stosunku molowego użytych reagentów oraz analiz przedstawionych poniżej stwierdzono, że stechiometria otrzymanego produktu odpowiada trifluorometanodisiarczaniu srebra (I),  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ . Równanie reakcji, która zaszła przedstawia się następująco:



Analogiczną reakcję powtórzono także przy użyciu niewielkiego nadmiaru (10%)  $\text{SO}_3$ . Z przeprowadzonych analiz wynika, że również w tym przypadku otrzymano tą samą sól.

#### 13.7.1. Struktura krystaliczna

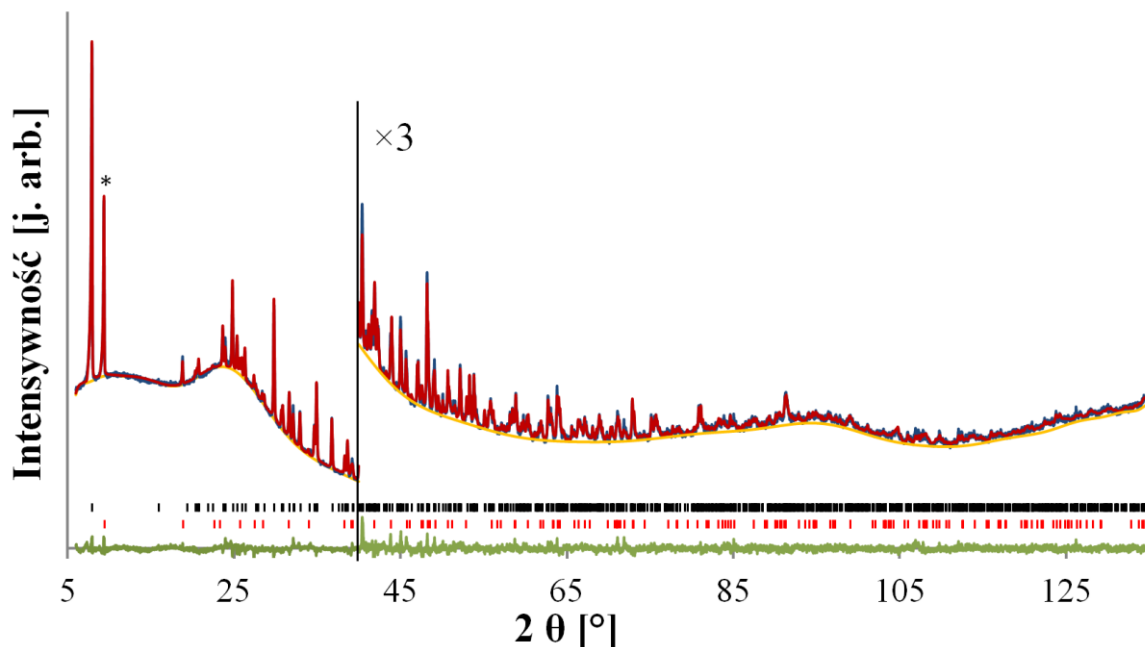
Roztarty w moździerzu agatowym produkt zapakowano do kapilary kwarcowej o średnicy 0,3 mm i zarejestrowano dyfraktogram na urządzeniu PANalytical X'Pert Pro (lampa Co). Na dyfraktogramie (Rysunek 81) widoczny jest wyraźnie najintensywniejszy refleks (003) od  $\text{AgOTf}$ , zaznaczony gwiazdką. Refleksy of triflanu są również obecne na dyfraktogramie próbki otrzymanej przy zastosowaniu nadmiaru  $\text{SO}_3$ . Przypuszczalnie w trakcie rozcierania w moździerzu następuje wydzielenie niewielkiej ilości lotnego  $\text{SO}_3$  z trifluorometanodisiarczaniem i powstanie wyjściowego  $\text{AgOTf}$ . Ponieważ refleksy pochodzące od  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  i  $\text{AgOTf}$  nie nakrywają się, a ilość  $\text{AgOTf}$  nie jest duża (na podstawie analizy danych proszkowych stanowi ona 10% masowych próbki), możliwe było zaindeksowanie oraz rozwiązanie i wstępne udokładnienie struktury trifluorometanodisiarczania srebra (I).

$\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  krystalizuje w komórce jednoskośnej o symetrii  $P2_1/c$  (nr 14), której parametry zostały przedstawione w Tabeli 25. Należy zaznaczyć, że otrzymany dyfraktogram wykazuje zbyt mały stosunek sygnału do szumu (objawia się to dużą wartością wskaźników  $R_B$ ,  $R_{wp}$  i  $R_p$  zamieszczonych w Tabeli 25), co skutkuje niestabilnością udokładniania (za duże zmiany parametrów komórki i położenia atomów tlenu żeby proces udokładniania uznać za dostatecznie stabilny). Z tego względu opisana niżej struktura *nie jest* strukturą finalną. Jednak jej sens chemiczny oraz bardzo dobre parametry BVS świadczą, że zasadnicze cechy strukturalne są w niej określone poprawnie.

W procesie udokładniania do opisu dyfraktogramu użyto następujących funkcji: 31 wielomianów Legendre'a do opisu tła, profilu pseudo-Voigta oraz modelu asymetrii



dywergencji osiowej<sup>209,\*</sup> do opisu kształtu refleksów, poprawki na absorpcję z  $\mu \cdot r = 2 \text{ mm}^{-1}$ . Na końcowym etapie udokładniania zastosowano poprawkę Bérara<sup>168</sup> w celu otrzymania niepewności położenia atomów w oparciu o profil refleksów. Geometria anionu  $\text{S}_2\text{O}_6\text{CF}_3^-$  została usztywniona przy użyciu więzów.<sup>†</sup>



Rysunek 81. Dyfraktogram proszkowy  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  (niebieska linia), obliczony na podstawie struktury krystalicznej (czerwona linia) oraz różnicowy (zielona linia). Pozycje refleksów  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  zaznaczono czarnymi kreskami, pozycje refleksów  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  zaznaczono czerwonymi kreskami. Zakres powyżej  $38^\circ$  powiększono 3-krotnie. Gwiazdką zaznaczono refleks (003)  $\text{AgOTf}$ .

Tabela 25. Parametry struktury oraz udokładniania  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ .

| Grupa przestrzenna |                        | $P2_1/c$ (nr 14)           |                        |
|--------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
| V                  | 725,479 Å <sup>3</sup> | Z                          | 4                      |
| $\rho$             | 3,08 g/cm <sup>3</sup> | $\mu(\text{Co}, K_\alpha)$ | 43,27 mm <sup>-1</sup> |
| a                  | 5,15859(8) Å           | $\alpha$                   | 90°                    |
| b                  | 25,8741(5) Å           | $\beta$                    | 101,1730(11)°          |
| c                  | 5,54037(8) Å           | $\gamma$                   | 90°                    |
| $R_B$              | 10,33%                 | $R_{wp}$                   | 15,17%                 |
| $R_p$              | 19,86%                 | GOF                        | 1,52                   |

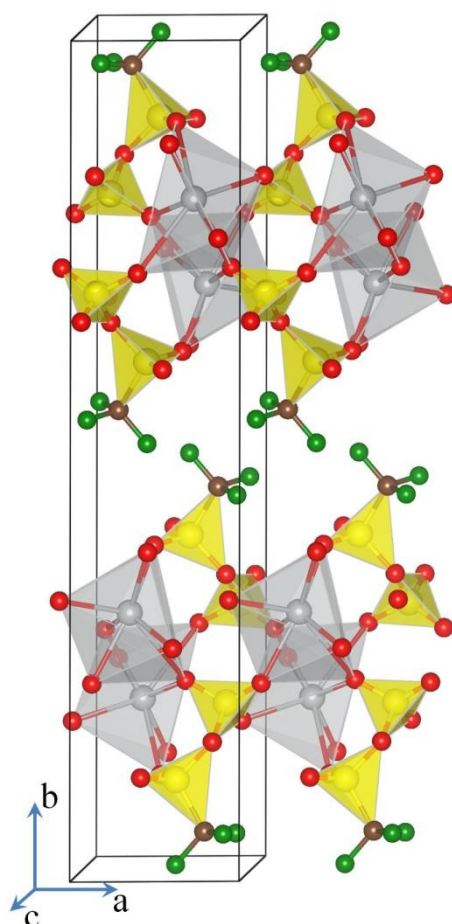
Struktura  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ , podobnie jak triflan srebra (I), wykazuje budowę warstwową. Grupy  $\text{CF}_3$  tworzą hydrofobowe powierzchnie równoległe do płaszczyzny (002) na zewnętrznych częściach warstw, przez co kryształ powinien posiadać znaczną łupliwość wzdłuż tych płaszczyzn. Orientacja grup  $\text{CF}_3$  jest inna niż w przypadku  $\text{AgOTf}$ , ponieważ są one pochylone względem płaszczyzny oddzielającej kolejne warstwy. Anion trifluorometanodisarczanowy posiada sześć atomów tlenu, z których każdy, oprócz tlenu

\* Model ten okazuje się być lepszy do opisu intensywnych refleksów niskokątowych niż model Bérara-Baldinozziego, jednak wymaga znacznie większej mocy obliczeniowej.

†  $d(\text{S-O})=1,44\text{--}1,45$  Å dla niemostrujących atomów tlenu,  $d(\text{S-O})=1,55$  i  $1,65$  Å dla mostkującego atomu tlenu,  $d(\text{S-C})=1,80$  Å,  $d(\text{C-F})=1,32$  Å, *s.u.*: 0,003–0,01. Wartości kątów:  $104,47^\circ\text{--}110,47^\circ$ , *s.u.*: 0,5–0,8.

mostkującego atomy siarki, tworzy wiązanie do srebra. W porównaniu do  $\text{AgOTf}$ , wewnątrz warstw posiada bardziej złożoną budowę, ponieważ atomy Ag nie leżą w jednej płaszczyźnie. Warto zaznaczyć, że mostkowy atom tlenu jest w odległości 3,06 Å od Ag(I), czyli można przypuszczać, że tworzą one bardzo słabe wiązanie (wkład do parametru *BVS* dla srebra wynosi 0,03). W strukturze znajduje się tylko jedna krystalograficznie niezależna jednostka  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ . Atomy srebra koordynowane są przez siedem atomów tlenu znajdujących się w odległości 2,45–2,90 Å w formie odkształconej bipiramidy pentagonalnej. Każda z nich łączy się z dwiema sąsiednimi poprzez uwspólnianie krawędzi. W ten sposób tworzone są jednowymiarowe łańcuchy biegnące równoległe do kierunku [001] złożone z wielościanów  $[\text{AgO}_7]$  oddzielone od siebie anionami  $\text{S}_2\text{O}_6\text{CF}_3^-$ . Parametr *BVS* dla atomu srebra jest równy 0,96(4).

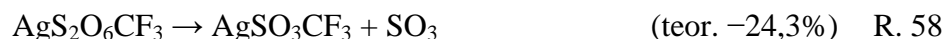
W strukturze tej soli nie ma terminalnych atomów tlenu, natomiast jeden z atomów tlenu tworzy tylko jedno długie (2,80 Å) wiązanie do atomu srebra. Dla porównania, w  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  i  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  każdy atom tlenu (poza mostkującym siarki) tworzy przynajmniej dwa wiązania do atomu metalu.



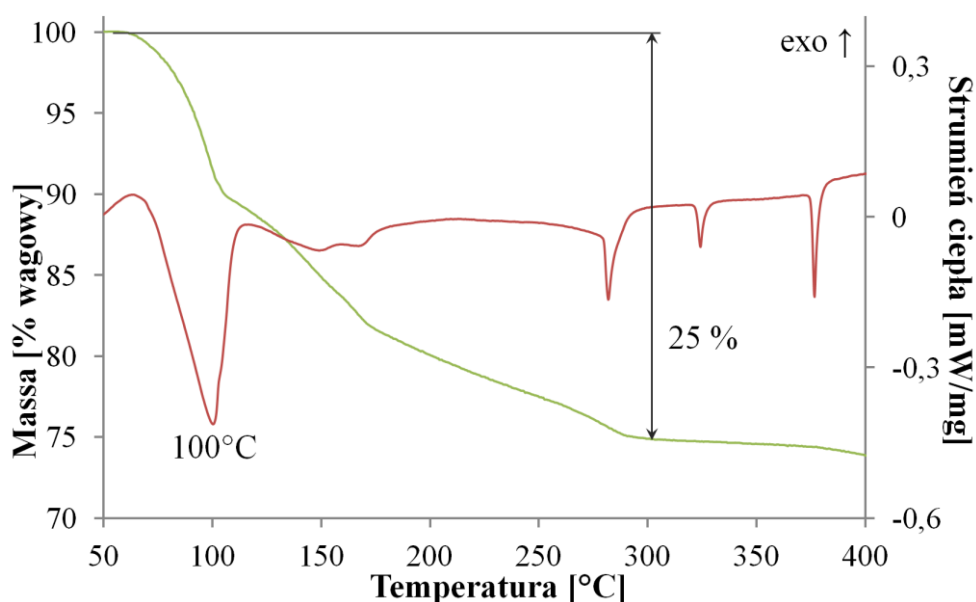
Rysunek 82. Struktura krystaliczna  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  z wyszczególnioną komórką elementarną. Szare kule: Ag, żółte kule: S, czerwone kule: O, brązowe kule: C, zielone kule: F.

### 13.7.2. Analiza termiczna

Analizę rozkładu termicznego przeprowadzono na próbce o masie 15,136 mg. Zarejestrowane krzywe DSC i TG przedstawiono na Rysunku 83. Ogrzewanie  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  z szybkością 4 K/min powoduje jego endotermiczny rozkład do  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  z wydzielaniem  $\text{SO}_3$  zaczynający się już w temperaturze  $65^\circ\text{C}$ . Pomimo że z przebiegu krzywej TG wynika że jest to proces wieloetapowy, próba otrzymania pośredniego produktu rozkładu dała jedynie mieszaninę triflanu i trifluorometanodisiarczanu srebra (I). Zatem nie można tą metodą otrzymać związku o stechiometrii  $\text{Ag}(\text{SO}_3)_x\text{SO}_3\text{CF}_3$  dla  $0 < x < 1$ . Sugerujący wieloetapowość rozkład przebieg krzywej TG może być wynikiem różnej szybkości uwalniania  $\text{SO}_3$  z ziaren  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ . Pierwszy, szybki spadek masy, któremu odpowiada minimum na krzywej DSC w  $100^\circ\text{C}$ , może wynikać z szybkiej i łatwej emisji  $\text{SO}_3$  z powierzchni trifluorometanodisiarczanu. Kolejne porcje  $\text{SO}_3$  muszą dyfundować przez  $\text{AgOTf}$  stanowiący zewnętrzną warstwę ziaren. Spadek masy kończy się dopiero w temperaturze  $290^\circ\text{C}$ . Do tego momentu próbka traci 25% swojej początkowej masy, co jest zgodne z równaniem:



Na tej podstawie można wnioskować, że próbka badana w termogravimetrze jest czysta i nie zawiera znacznych ilości  $\text{AgOTf}$  jako zanieczyszczenia.\* Potwierdza to analiza widma absorpcyjnego w podczerwieni przedstawiona poniżej. Wynik ten także wskazuje na łatwość uwalniania  $\text{SO}_3$  przez trifluorometanodisiarczan, co może stanowić podparcie tezy, że w trakcie rozcierania tej soli w celu załadowania do kapilary powstaje pewna ilość  $\text{AgOTf}$ .

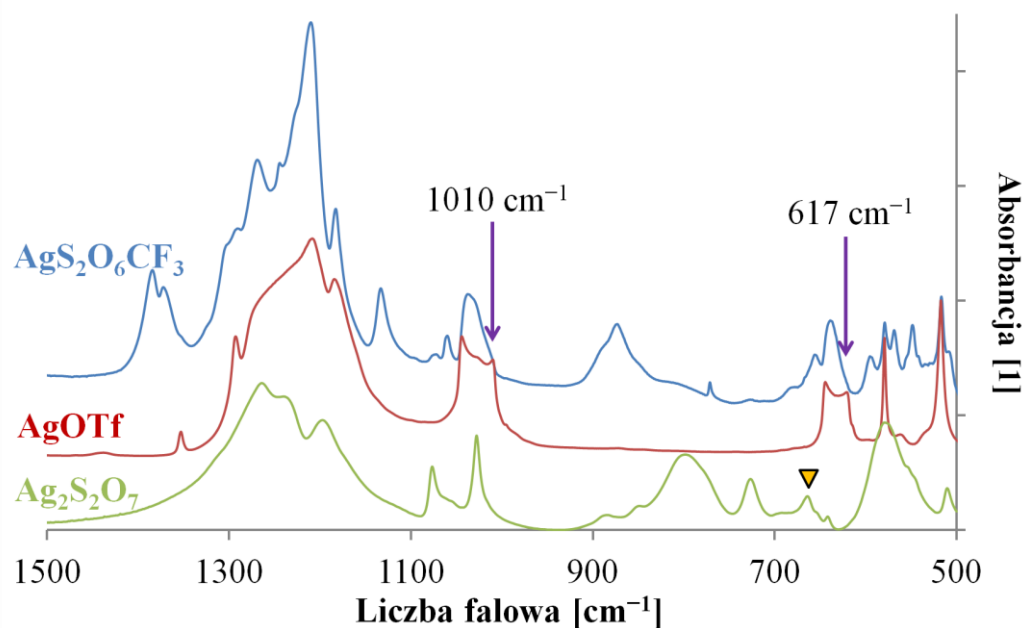


Rysunek 83. Krzywe TG i DSC dla rozkładu termicznego  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ .

\* Należy tu wspomnieć, że z pomiaru dyfrakcji rentgenowskiej oszacowano zawartość  $\text{AgOTf}$  w mierzonej próbce na ok. 10%.

### 13.7.3. Widmo w podczerwieni

Zarejestrowane widmo w podczerwieni w zakresie  $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  zostało przedstawione na Rysunku 84. Dla porównania zamieszczono także widma komercyjnego AgOTf oraz  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (otrzymany z rozkładu termicznego  $\text{AgSO}_4$  z syntezy (b), stąd widoczne pasmo od zanieczyszczenia w postaci  $\text{KSbF}_6$ ). Lista obserwowanych pasm została zamieszczona w Tabeli 26.



Rysunek 84. Widmo IR w zakresie  $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$ . Dla porównania zamieszczono także widma AgOTf (linia czerwona) oraz  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (zielona linia). Bardzo niska intensywność pasm przy  $617$  i  $1010\text{ cm}^{-1}$  (wskazane zielonymi strzałkami) wyklucza obecność AgOTf w badanej próbce. Żółty trójkąt oznacza pasmo pochodzące od  $\text{KSbF}_6$  stanowiącego zanieczyszczenie pirosiarczanu srebra (I).

Z zestawienia widm obu soli wynika, że niektóre pasma obserwowane dla próbek  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  pokrywają się z pasmami w triflanie srebra (I), co mogłoby wskazywać na obecność tej soli jako zanieczyszczenia, podobnie jak ma to miejsce w próbkach mierzonych metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Jednak wnioskując ze stosunków intensywności pasm przy  $617$  i  $1010\text{ cm}^{-1}$  – umiarkowanie intensywnych w widmie AgOTf – ich znikoma intensywność w  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  sugeruje, że triflan nie stanowi znacznego zanieczyszczenia badanej próbki. Stąd wniosek, że widmo zamieszczone na Rysunku 84 odpowiada czystemu trifluorometanodisiarczanowi. Bardzo duże podobieństwo częstotliwości drgań normalnych  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  oraz AgOTf nie jest niespodziewane zważywszy na zbliżoną budowę tych anionów. Z kolei obecność dużej liczby pasm w przedstawionym zakresie spektralnym jest spowodowana większą liczbą atomów w anionie  $\text{S}_2\text{O}_6\text{CF}_3^-$  i zróżnicowanie długości wiązań Ag-O w jego soli srebrowej. Porównanie z widmem  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$  również wykazuje podobieństwa. W zakresie  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  obecne są pasma o liczbach falowych zbliżonych do obserwowanych w widmie pirosiarczanu srebra (I).

Ze względu na niską symetrię, złożoność anionów  $S_2O_6CF_3^-$  oraz zbliżone częstości drgań S-O i C-F, wiarygodne przypisanie pasm bez obliczeń struktury pasmowej nie jest możliwe. Przy obecnym stanie wiedzy można jedynie powiedzieć, że pasma przy ok.  $900\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom rozciągającym mostków S-O-S, podobnie jak dla  $Ag_2S_2O_7$ . Przypuszczać można także, że pasma obserwowane powyżej  $1350\text{ cm}^{-1}$  w widmie  $AgS_2O_6CF_3$  pochodzą od drgania rozciągającego S-O dla terminalnego (albo przynajmniej słabo związanego z metalem) atomu tlenu, którego obecność potwierdza struktura krystaliczna.

Tabela 26. Lista pasm obserwowanych w widmie IR  $AgS_2O_6CF_3$  wraz z ich szacunkowym przypisaniem.

| <i>Liczba falowa w<br/>widmie <math>AgS_2O_6CF_3</math></i> | <i>Przypisanie</i>                        | <i>Liczba falowa w<br/>widmie <math>AgS_2O_6CF_3</math></i> | <i>Przypisanie</i>           |
|---|---|---|------------------------------|
| 1385 m  | $\nu_{as} SO_{(terminalny)}$              | 893 m, sh   | $\nu SOS$                    |
| 1373 m  |   | 874 m   |                              |
| 1352 w  |   | 848 w, sh   |                              |
|   |   | 810 w, szerokie   |                              |
|   |   | 772 w   | $\nu SC$                     |
| 1306 m, sh  |   | 727 vw  | parasolowate $CF_3$          |
| 1292 m  | $\nu_{as} CF$<br>$\nu_s CF$<br>$\nu_s SO$ | 682 w   | $\delta OSO$<br>$\delta FCF$ |
| 1269 s  |   | 667 w   |                              |
| 1245 m  |   | 656 m   |                              |
| 1227 s, sh  |   | 639 m   |                              |
| 1210 vs   |   | 595 m   |                              |
| 1183 m  |   | 580 m   |                              |
| 1133 m  |   | 569 m   |                              |
| 1073 vw   |   | 556 w, sh   |                              |
| 1062 w  |   | 549 m   |                              |
| 1060 w  |   | 543 w, sh   |                              |
| 1038 m  |   | 517 m   |                              |
| 1029 m, sh  |   | 509 w   |                              |
| 1013 m, sh  |   |   |                              |

## Rozdział 14. $\text{Ag}^{\text{I}}_4\text{Ag}^{\text{II}}_5(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ : difluorofosforan srebra na mieszanym stopniu utlenienia

---

Zgodnie z informacjami przedstawionymi w Rozdziale 10, motywacją do analizy układów difluorofosforanowych był fakt istnienia soli Xe(II) zawierających  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ , który tworzy wiązania Xe-O.<sup>105</sup> Świadczy to o dużej odporności tego anionu na utlenianie i stanowi podstawę pozwalającą oczekiwać, że podobna sól Ag(II) będzie stabilna lub metastabilna w temperaturze pokojowej. Warto przypomnieć, że analogiczna sytuacja ma miejsce dla fluorosiarczanów, które tworzą sól ksenonu (II)<sup>88</sup> (choć jest ona nietrwała już w  $+20^\circ\text{C}$ ), oraz relatywnie stabilną sól srebra (II). Ponadto aniony  $\text{SO}_3\text{F}^-$  i  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  są izoelektronowe. W rozdziale tym zamieszczono charakterystykę  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  oraz stałego produktu rozkładu termicznego tej soli, tj.  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ .

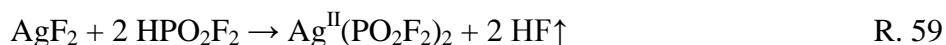
Wyniki tu przedstawione nie zostały jeszcze opublikowane.

### ***14.1. Synteza soli difluorofosforanowych zawierających Ag(II)***

Jak opisano w Rozdziale 6.2.1.8, synteza difluorofosforanów może przebiegać z użyciem kwasu  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ , jego bezwodnika,  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ , a także poprzez fluoryzację odpowiednich dichlorofosforanów. W obecnych badaniach nie podjęto ostatniej z tych reakcji ze względu na brak możliwości operowania fluorem, jak i brak soli  $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$ . Metody jakimi otrzymano kwas difluorofosforowy oraz jego bezwodnik zostały przedstawione po opisie reakcji otrzymywania badanych difluorofosforanów.

#### **(a) Reakcja pomiędzy $\text{AgF}_2$ i bezwodnym $\text{HPO}_2\text{F}_2$**

Równanie spodziewanej reakcji przedstawia się następująco:

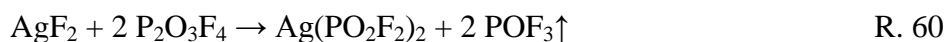


315 mg  $\text{AgF}_2$  (2,15 mmol) wsypano do nadmiaru bezwodnego  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  (1,007 g, 9,87 mmol) schłodzonego do  $-30^\circ\text{C}$ . W momencie zetknięcia obu związków nie zaobserwowano oznak reakcji. Po ogrzaniu mieszaniny zaobserwowano powolne wydzielanie gazu. Po zakończeniu reakcji reaktor podłączono do linii próżniowej i usunięto pozostałą ciecz i próbkę osuszono pod dynamiczną próżnią. Produktem jest brązowy proszek o masie 505 mg odpowiadającej 75% wydajności reakcji R. 59. Wydajność względem  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  powstającego w reakcji  $\text{AgF}_2$  i  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  wydajność wynosi 88%.

Jak wykazała analiza termiczna, produkt ulega rozkładowi do  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  z utratą masy w rzędu 5%. Wskazuje to na niewielką zawartość  $\text{Ag(II)}$ . Dla rozkładu  $\text{Ag(PO}_2\text{F}_2)_2$  do  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  spodziewany spadek masy wynosiłby ok. 33% początkowej masy próbki, natomiast dla  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  ok. 21%. Przypuszczalnie zgodnie z doniesieniami literaturowymi anion difluorofosforanowy ulega fluoryzacji, w wyniku czego powstaje mieszanina trudnych do identyfikacji produktów.

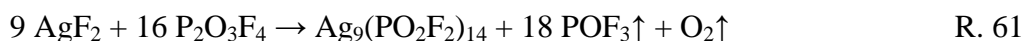
### (b) Reakcja pomiędzy $\text{AgF}_2$ i $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$

Reakcję tą wykonano używając nadmiaru  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  (1002 mg, 5,39 mmol) względem  $\text{AgF}_2$  (167 mg, 1,14 mmol). Równanie spodziewanej reakcji to:



W wyniku zmieszania obu reagentów powstała ciemnofioletowa zawiesina, z której wydobywały się pęcherzyki gazu. Gdy ciśnienie w układzie wzrosło do 0,5 bar, wówczas schłodzono reaktor do  $-40^\circ\text{C}$  i odpompowano frakcję lotną. Po ustaniu wydzielania się gazu odparowano ciecz pod próżnią i otrzymano 308 mg ciemnobrązowego proszku. Jeżeli produktem miałby być  $\text{Ag}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ , wydajność byłaby wówczas równa 87%. Oczekiwana masa dla 100% wydajności otrzymywania  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  wynosiła 303 mg. Błąd 5 mg może wynikać z faktu, że produkt ważony był w dużym i ciężkim reaktorze (masa własna ok. 60 g) i dokładności wagi (1 mg).

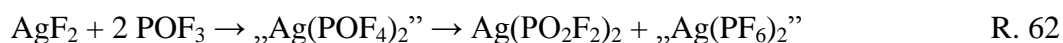
Ponieważ na podstawie wyznaczonej struktury krystalicznej (Rozdział 14.2) sumaryczny wzór otrzymanego produktu to  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  ( $\text{Ag}^{\text{II}}_5\text{Ag}^{\text{I}}_4(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ ), równanie reakcji pomiędzy  $\text{AgF}_2$  i nadmiarem  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  przedstawia się następująco:



Ilościowa analiza danych proszkowych wykazała obecność ok. 5% masowych zanieczyszczenia krystalicznym  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . Jego obecność może wynikać z rozkładu w czasie rozcierania próbki na etapie przygotowania do pomiaru. Na podstawie widm IR oraz analizy termicznej nie jest możliwe stwierdzenie, czy nieroztarty produkt zawiera zanieczyszczenie tą solą  $\text{Ag(I)}$ .

### (c) Reakcja pomiędzy $\text{AgF}_2$ i $\text{POF}_3$

Reakcję tą przeprowadzono, ponieważ na podstawie danych literaturowych na temat reakcji między fluorkami i  $\text{POF}_3$ <sup>210</sup> oczekiwano zajścia następującej reakcji:



$\text{POF}_3$  wydzielony w trakcie procesu otrzymywania  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  (opis podany poniżej) został zestalony nad 192 mg  $\text{AgF}_2$ . Dokładna ilość  $\text{POF}_3$  nie była znana ze względu na gazowy stan

skupienia w temperaturze pokojowej. Jednak po jego ilości (objętość zestalonego związku oszacowana wizualnie na 1 ml) można wnioskować, że stanowił on duży nadmiar w stosunku do użytego dwufluorku srebra. Reakcję prowadzono w  $-40^{\circ}\text{C}$ , ponieważ jest to temperatura bliska temperaturze topnienia i wrzenia  $\text{POF}_3$ .<sup>106</sup> W jej wyniku powstało brązowe ciało stałe o wyraźnie większej objętości w stosunku do wyjściowego  $\text{AgF}_2$ . Nadmiar gazów odpompowano zachowując niską temperaturę  $-40^{\circ}\text{C}$ . Następnie zamknięto reaktor i pozwolono mu osiągnąć temperaturę pokojową. W trakcie ogrzewania brązowy proszek zaczął jaśnieć. Po osiągnięciu temperatury pokojowej kolor mieszaniny poreakcyjnej jest już szary. Zmierzona masa produktów wyniosła 265 mg.

Otworzenie reaktora w komorze rękawicowej spowodowało nagły wzrost poziomu tlenu. Analiza dyfrakcją proszkową wykazała obecność  $\text{AgF}_2$  oraz śladów  $\text{AgPF}_6$  w formie krystalicznej. Przypuszczalnie rozkład brązowego proszku dał głównie mieszaninę faz amorficznych.

#### **14.1.1. Metoda otrzymywania bezwodnego $\text{HPO}_2\text{F}_2$**

Kwas difluorofosforowy jest dostępny komercyjnie jako półhydrat będący produktem reakcji:



W celu jego odwodnienia stosuje się pięciotlenek fosforu.<sup>107</sup> Powstający w tej reakcji  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ulega reakcji z  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  dając kwas monofluorofosforowy:



Sumarycznie równanie reakcji odwodnienia  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  przedstawia się następująco:



Powstający  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  jest nielotny, co umożliwia oddestylowanie  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ . Reakcja R. 64 powoduje obniżenie wydajności procesu odwadniania.

W celu otrzymania bezwodnego kwasu użyto 40 g schłodzonego do temperatury ok.  $0^{\circ}\text{C}$   $\text{HPO}_2\text{F}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , do którego dodawano porcjami 8,7 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Początkowo (do momentu dodania ok.  $\frac{1}{3}$  planowanej ilości  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) dodawanie tlenu powodowało silne grzanie roztworu na powierzchni o czym świadczyło jego powierzchniowe wrzenie. Z tego powodu konieczne było ciągłe ręczne mieszanie zawartości reaktora (przy pomocy wstrząsania całą jego zawartością) i jego okresowe chłodzenie przy pomocy kompresu żelowego o temperaturze  $-35^{\circ}\text{C}$ . Początkowo  $\text{P}_2\text{O}_5$  ulegał szybkiemu rozpuszczeniu, natomiast w miarę dodawania jego kolejnych porcji, proces ten zachodził coraz wolniej. Ostatecznie po dodaniu całości pięciotlenku pozostawiono otrzymaną mieszaninę w temperaturze pokojowej na ok. 1,5

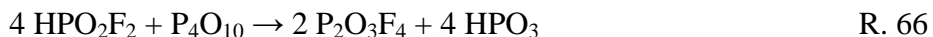


godziny w celu przereagowania całego  $P_2O_5$ . Po tym czasie na dnie pozostała tylko nieduża frakcja jeszcze nie rozpuszczonego tlenku a roztwór ponad nim miał gęstą konsystencję.

Następnie otrzymaną mieszaninę podłączono do pompy próżniowej poprzez wymrażarkę z ciekłym azotem. Pod wpływem zmniejszenia ciśnienia z roztworu zaczęły się wydobywać bąble gazu a na ściankach wymrażarki zaobserwowano kondensację bezbarwnego ciała stałego. W trakcie destylacji roztwór był przez cały czas mieszany przy pomocy mieszadła magnetycznego w powłoce teflonowej. Gdy szybkość wydzielania gazu wyraźnie spadła, ogrzano roztwór do temperatury  $60^{\circ}C$ , co przyspieszyło proces destylacji. Po ok. 4 godzinach tempo destylacji znacznie zmalało, zatem destylowaną mieszaninę ogrzano do  $80^{\circ}C$ . Proces destylacji prowadzono łącznie 8 godzin. Otrzymane ciało stałe w wymrażarce po roztopieniu jest bezbarwną i ruchliwą cieczą. W celu oczyszczenia przeprowadzono jej ponowną destylację otrzymując 8,907 g bezbarwnej cieczy o temperaturze krzepnięcia ok.  $-91^{\circ}C$ , co jest zgodne z wartością podawaną dla czystego  $HPO_2F_2$ .<sup>107</sup>

#### **14.1.2. Synteza $P_2O_3F_4$**

Bezwodnik kwasu difluorofosforowego otrzymano zgodnie z metodą opisaną w literaturze.<sup>211</sup> W celu odwodnienia 8,907 g  $HPO_2F_2$  odmierzono 6,156 g  $P_2O_5$ , zgodnie z wymaganiem dla reakcji:<sup>211</sup>



Nad pięciotlenkiem fosforu umieszczonym w reaktorze skondensowano kwas difluorofosforowy, po czym zostawiono mieszaninę do rozmarznięcia i przereagowania. Okazało się, że nie cała ciecz z reaktora zawierającego  $HPO_2F_2$  była lotna i z tego powodu nie została przetransferowana nad  $P_2O_5$ . Ponieważ nadmiar pięciotlenku nie powinien mieć wpływu na proces odwadniania kwasu, postanowiono kontynuować proces. Jednak po stopieniu  $HPO_2F_2$  i jego zetknięciu z  $P_2O_5$  zaobserwowano gwałtowne wydzielanie bezbarwnego gazu i szybki wzrost ciśnienia w układzie, nawet gdy reaktor był jeszcze zimny i oszroniony. Gdy ciśnienie osiągnęło 1,5 bar wstawiono reaktor do ciekłego azotu, co spowodowało zestalenie wydzielanego gazu i spadek ciśnienia do 0 bar. Temperaturę wrzenia gazu oszacowano na  $-40^{\circ}C$ , co zgadza się z temperaturą wrzenia  $POF_3$  (literaturowo  $-39,7^{\circ}C$ <sup>106</sup>). Wykorzystano zatem ten gaz do reakcji z  $AgF_2$  (opisana powyżej), natomiast nieprzereagowany nadmiar wprowadzono go do reaktora zawierającego mieszaninę  $HPO_2F_2$  i  $H_2PO_3F$ , z której oddestylowano  $HPO_2F_2$ . Zgodnie z oczekiwaniem, po podłączeniu pojemnika z ww. mieszaniną ciśnienie w aparaturze zaczęło spadać, ponieważ  $POF_3$  przereagował z  $H_2PO_3F$  dając kwas difluorofosforowy:



Reakcja odwrotna do R. 67 mogła być odpowiedzialna za obecność  $\text{POF}_3$  w reaktorze, w którym miał być skondensowany bezwodny  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Przy takim założeniu nielotną cieczą pozostałą po przedestylowaniu  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  byłby faktycznie nielotny  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ . Przyczyny zajścia rozkładu  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  do  $\text{POF}_3$  i  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  nie są jednak znane.

Po usunięciu całego gazu, mieszaninę w reaktorze trzymano w temperaturze ok.  $50^\circ\text{C}$  przez godzinę, po czym oddestylowano lotną frakcję. Ze względu na dużą lepkość powstałego  $\text{HPO}_3$ , w celu umożliwienia odparowania  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  mieszaninę destylowaną ogrzano do temperatury  $45^\circ\text{C}$ . Otrzymany destylat oczyszczono z pozostałości  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  i  $\text{POF}_3$  poprzez odpompowanie ich pod próżnią w temperaturze  $-20^\circ\text{C}$ , gdy  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  jest ciałem stałym, natomiast ewentualne zanieczyszczenia są gazowe lub ciekłe i lotne. Zmierzona temperatura topnienia dla finalnego produktu o masie ok. 5 g wynosi  $0^\circ\text{C}$ , co jest zgodne z danymi literaturowymi dla  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ .<sup>107</sup>

## 14.2. Struktura krystaliczna

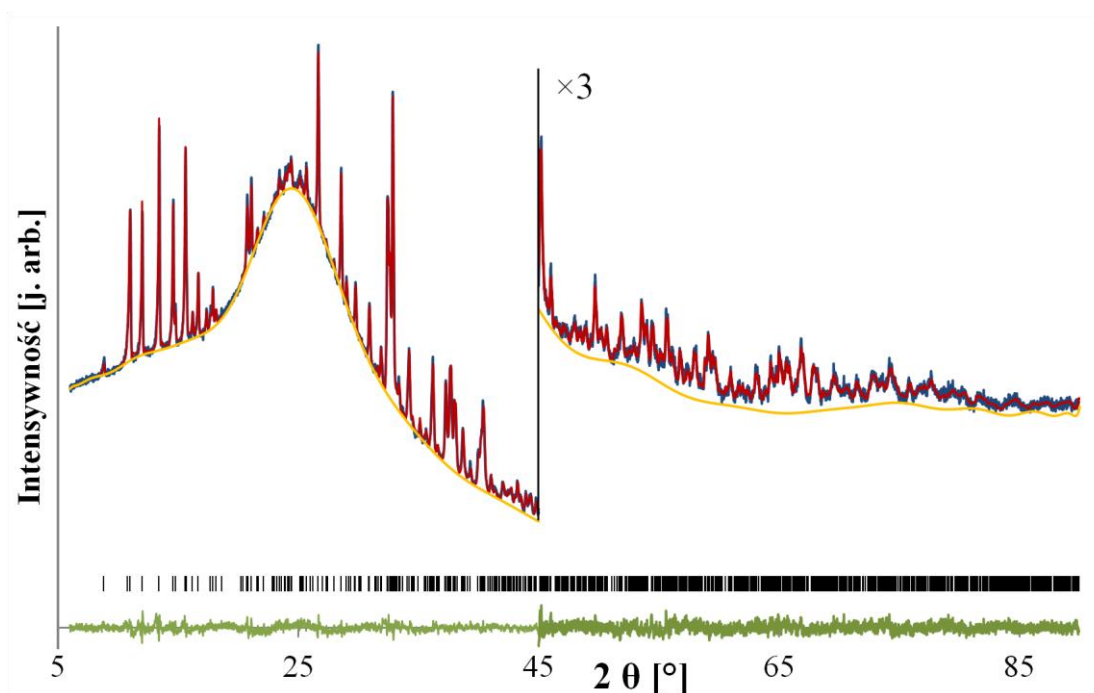
Dyfraktogram proszkowy dla produktu reakcji (c) zarejestrowano w zakresie kąta  $2\theta$   $6-90^\circ$  na aparacie PANalytical X'Pert Pro z lampą kobaltową. Ze względu na dużą absorpcję tego promieniowania przez srebro, proszek wprowadzono do kapilary w ten sposób, żeby tworzył tylko cienką warstwę na jej wewnętrznej powierzchni. Dzięki temu udało się zarejestrować dyfraktogram, na którym refleksy są wyraźnie widoczne (Rysunek 85). Ubocznym efektem jest wysoki poziom tła pochodzący od rozpraszania na amorficznej kapilarze. Do jego opisu użyto 30 wielomianów Legendre'a. Profile refleksów zostały przybliżone funkcją pseudo-Voigta oraz modelem Bérara-Baldinozziego 4-go rzędu do opisu ich asymetrii. Zastosowano poprawkę na absorpcję dla  $\mu \cdot r = 0,3 \text{ mm}^{-1}$ .<sup>\*</sup> Preferowana orientacja dla  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  i  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  została opisana przy pomocy modelu Marcha-Dollase'a. Na końcowym etapie udokładniania zastosowano poprawkę Bérara w celu urealnienia niepewności położenia atomów w oparciu o profil refleksów.

Na dyfraktogramie widoczne są niewielkie refleksy pochodzące od niewielkiej ilości  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  (opis struktury krystalicznej w Rozdziale 14.6.2), stanowiącego zanieczyszczenie próbki. Ze względu na ich niską intensywność oraz dużą liczbę refleksów pochodzących od  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ , nie zaznaczono ich położenia na Rysunku 85. Na podstawie udokładniania wielofazowego otrzymano zawartość  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  na poziomie 5% wagowych próbki oraz zawartość  $\text{AgF}_2$  na poziomie 0,2% wagowych próbki. Nieuwzględnienie dwufluorku srebra w procesie udokładniania nie wpływa w istotny sposób na zmiany parametrów udokładniania i struktury  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ . Z pomiarów magnetycznych wynika jednak, że  $\text{AgF}_2$  stanowi ok. 3% masy próbki. Przypuszczalnie występuje on w postaci bardzo drobnych krystalitów, w

---

<sup>\*</sup> Niska wartość zastosowanego współczynnika absorpcji wynika z faktu, że badany związek tworzył tylko cienką warstwę na powierzchni kapilary.

związku z czym generuje bardzo szerokie refleksy niewidoczne na dyfraktogramie.\* Udokładnianie struktury  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  przeprowadzono zatem bez uwzględnienia zawartości  $\text{AgF}_2$  w mierzonej próbce.



Rysunek 85. Zarejestrowany dyfraktogram (niebieska linia) wraz z dyfraktogramem wygenerowanym na podstawie udokładnionej struktury krystalicznej (czerwona linia) i dyfraktogramem różnicowym (zielona linia). Na rysunku przedstawiono także tło (pomarańczowa linia) oraz położenia refleksów od  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  (czarne kreski).

Dyfraktogram zaindeksowano w programie X-Cell, co dało komórkę jednoskośną o symetrii  $P2_1/c$ . Wymiary komórki po udokładnieniu struktury wraz z jego parametrami zostały przedstawione w Tabeli 27. Z racji niedostatecznie dużego stosunku sygnału do szumu parametry komórki okazały się nie być dostatecznie stabilne, żeby uznać udokładnianie za zakończone.<sup>†</sup>

\* Można przypuszczać, że  $\text{AgF}_2$  znajduje się wewnątrz krystalitów  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  lub ich zlepków, gdzie nie miał dostępu  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ . W związku z tym oraz niską zawartością oszacowanej z danych magnetycznych, racjonalne jest przypuszczenie, że krystality  $\text{AgF}_2$  mają mały rozmiar.

<sup>†</sup> Maksymalna różnica w wartości parametrów struktury między kolejnymi cyklami udokładniania wynosiła ponad 1 wartość odchylenia standardowego, przy czym udokładnianie uznawano za stabilne, jeżeli zmiana ta nie była większa ok. 0,05 odchylenia standardowego.

Tabela 27. Parametry udokładniania oraz struktury  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ .

| Grupa przestrzenna |                        | $P2_1/c$ (nr 14)        |                        |
|--------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| V                  | 2352,84 Å <sup>3</sup> | Z                       | 2                      |
| $\rho$             | 3,36 g/cm <sup>3</sup> | $\mu(\text{CoK}\alpha)$ | 54,70 mm <sup>-1</sup> |
| a                  | 9,907 Å                | $\alpha$                | 90°                    |
| b                  | 10,188 Å               | $\beta$                 | 105,114°               |
| c                  | 24,147 Å               | $\gamma$                | 90°                    |
| $R_B$              | 5,43%                  | $R_{wp}$                | 11,01%                 |
| $R_p$              | 14,03%                 | GOF                     | 1,59                   |

Rozwiązanie struktury okazało się zadaniem nietrywialnym przede wszystkim ze względu na nieznaną stechiometrię badanego związku. Na podstawie wyników analizy termicznej (Rozdział 14.5, str. 186) ustalono, że produkt syntezy rozkłada się do  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  tracąc tylko ok. 17% swojej masy (dla  $\text{Ag}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$  wynosiłby on 33%). Rozwiązanie struktury przebiegało zatem jak następuje.

Po dopasowaniu parametrów komórki i refleksów metodą LeBaila w programie Jana2006, przeprowadzono rozwiązanie struktury metodami bezpośrednimi w programie EXPO2009. Otrzymany model startowy eksportowano do programu Jana2006, który służył do dalszego udokładniania otrzymanej struktury. Początkowo atomy tlenu, fluoru i fosforu były usuwane, a udokładniano jedynie pozycje atomów srebra. Kolejnym krokiem było znalezienie pozycji atomów fosforu, przy zamrożonych pozycjach srebra. W następnej kolejności atomy fluoru i tlenu były umieszczane wokół atomów fosforu w celu utworzenia anionów  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ . Zastosowano odpowiednie więzy na odległości P-O, P-F oraz kąty O-P-O, O-P-F i F-P-F, odpowiednio 1,49 Å, 1,52 Å oraz 115°, 109° i 100°. Wartości te bazowały na strukturze  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ <sup>111</sup> rozwiązywanej z danych monokrystalicznych. Należy tu wspomnieć, że na końcowym etapie udokładniania struktury na odległości Ag(II)-O dla siedmiu atomów tlenu również zostały nałożone więzy, ponieważ miały one długość znacznie odbiegającą od oczekiwanej (poniżej 2,02 Å lub powyżej 2,20 Å dla apikalnych atomów tlenu). Ponadto wartości parametrów BVS znacznie odbiegały od 2 (były w granicach 1,44–2,54). Długość tych wiązań ustalono na 2,08–2,10 Å (przy *s.u.* = 0,002–0,01 Å).

Wyżej opisaną operację przeprowadzano dla komórek w różnej o symetrii  $P2_1/c$  a także w grupach o niższej symetrii, tj.  $P2$ ,  $P2_1$ ,  $Pc$  oraz  $P2/c$  oraz dla różnych stechiometrii. Początkowo przypuszczano, że badany związek ma stechiometrię  $\text{AgF}_2 \cdot 3 \text{Ag}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ , ponieważ szacunkowa objętość takiej jednostki wynosi ok. 590 Å<sup>3</sup>, czyli ok. ¼ objętości komórki elementarnej. Za takim rozwiązaniem przemawiała także analiza termiczna (patrz Rozdział 14.5, str. 186). Jednak żadne rozwiązanie nie dawało satysfakcjonujących wyników. W komórce  $P2_1/c$  przy każdej próbie rozwiązania jeden atom srebra lokowany był w centrum inwersji, co zmniejszało o 2 liczbę atomów srebra w komórce, wobec spodziewanych 16. Przy krotności pozycji ogólnej równej 4 wymagane było umiejscowienie jeszcze jednego atomu srebra w środku inwersji, jednak te próby powodowały jedynie znaczne pogorszenie parametrów struktury.

Kolejna rozważana stechiometria pasująca do objętości komórki elementarnej oraz ubytku masy obserwowanym w termogravimetrze to  $\text{AgF}_2 \cdot 3 \text{Ag}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2 \cdot 2 \text{AgPO}_2\text{F}_2$ . Szacowana objętość takiej jednostki wynosi ok.  $780 \text{ \AA}^3$ , co stanowi  $\frac{1}{3}$  objętości komórki elementarnej. Rozwiązanie w symetrii  $P2_1/c$  dało najlepsze parametry dopasowania struktury. Także w tym przypadku model startowy zawierał atom srebra w pozycji szczególnej. Zważywszy jednak na oczekiwaną liczbę 18 atomów srebra w komórce elementarnej oraz krotność pozycji ogólnej równą 4, jest to wynik pożądaný.

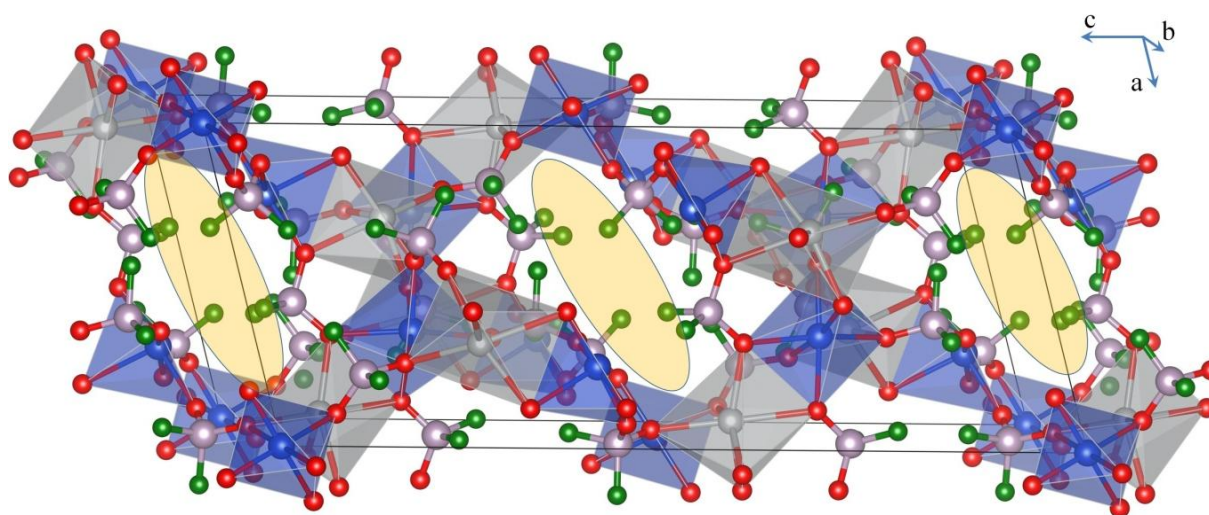
Udokładnianie struktury dla wyżej podanej stechiometrii dawało strukturę, w której, ze względu na uzyskane ułożenie atomów Ag i anionów  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ , nie można było ułożyć anionów fluorkowych w pozycjach racjonalnych z chemicznego punktu widzenia (tj. mostkujących dwa atomy srebra). Ponadto w komórce istniała pusta przestrzeń, w której różnicowa mapa gęstości elektronowej lokowała znaczne maksimum. Jego odległość do najbliższych atomów srebra wynosiła ok.  $3,5 \text{ \AA}$ , co odpowiada oczekiwanej odległości między atomem srebra i atomem centralnym anionu  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  przy wiązaniu Ag-OPOF<sub>2</sub>. W związku z tym, w maksimum umieszczono atom fosforu, co skutkowało znacznym obniżeniem wartości parametrów dopasowania struktury. Ostatecznie okazało się, że struktura nie zawiera anionów  $\text{F}^-$ , ale ma stechiometrię  $\text{Ag}_4^{\text{I}}\text{Ag}_5^{\text{II}}(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  ( $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ ) przy zawartości dwóch takich jednostek strukturalnych w komórce elementarnej. Jakkolwiek nietypowa, ma ona sens chemiczny, co zostanie przedyskutowane dalej. Spodziewana objętość takiej jednostki stechiometrycznej (oszacowana na podstawie objętości  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)$ ,<sup>111</sup>  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ <sup>193</sup> i  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  – Rozdział 14.6.2) wynosi  $1300 \text{ \AA}^3$ , co dla dwóch jednostek daje  $2600 \text{ \AA}^3$  i stanowi 110% objętości komórki elementarnej  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ . Wyznaczona struktura posiada zatem znacznie gęstsze upakowanie w porównaniu do sumy objętości odpowiednich, w przypadku Ag(II) jedynie hipotetycznych, difluorofosforanów Ag(I) i Ag(II). Dla porównania, analogiczny bilans dla  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  wykazuje, że objętość tej jednostki strukturalnej jest tylko 2% mniejsza od sumy objętości  $\text{AgSO}_3\text{F}$  i  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ .<sup>49</sup>

Należy tu podkreślić zbyt słabą jakość dyfraktogramu nie pozwalającą na dokładne zlokalizowanie lekkich atomów (O, F). Jednak pozycje Ag i P powinny być dość dobrze ustalone, dzięki czemu można rozważać ogólne cechy strukturalne otrzymanego rozwiązania. Szczególnie ostrożnie należy traktować odległości Ag-O, które obciążone są dużą niepewnością i w pewnej mierze wynikają z narzuconych więzów. W przyszłości wymagane będzie powtórzenie pomiaru na aparacie zapewniającym dużą energię wiązki lub krótszą długość fali.

Tabela 28. Zestawienie długości wiązań Ag-O w  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  podanych w Å. Parametry BVS były obliczone dla  $R_{0(\text{Ag(I)}-\text{O})}=1,842$  Å i  $R_{0(\text{Ag(II)}-\text{O})}=1,80$  Å. Kolorem czerwonym zaznaczono wiązania, na długość których zostały nałożone więzy.

| $\text{Ag}^+$ |         |         |         | $\text{Ag}^{2+}$ |                    |                    |                    |
|---------------|---------|---------|---------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Ag1           | 2,35(7) | 2,59(7) | 2,52(5) | Ag3              | $2 \times 2,08(6)$ | $2 \times 2,16(6)$ | $2 \times 2,74(6)$ |
|               | 2,47(6) | 2,65(5) | 2,76(7) |                  |                    |                    |                    |
| BVS           | 0,93(7) |         |         | BVS              | 1,87(14)           |                    |                    |
| Ag2           | 2,37(7) | 2,44(6) | 2,51(8) | Ag4              | 2,09(4)            | 2,15(4)            | 2,49(6)            |
|               | 2,37(6) | 2,48(6) | 2,68(7) |                  | 2,12(4)            | 2,12(4)            | 2,54(6)            |
| BVS           | 1,13(8) |         |         | BVS              | 1,98(10)           |                    |                    |
|               |         |         |         | Ag5              | 2,08(5)            | 2,13(7)            | 2,49(6)            |
|               |         |         |         |                  | 2,10(5)            | 2,17(8)            |                    |
|               |         |         |         | BVS              | 1,85(14)           |                    |                    |

W komórce elementarnej znajduje się łącznie 5 atomów srebra oraz 7 anionów difluorofosforanowych, które są symetrycznie niezależne. Odległości Ag-O wraz z obliczonymi wartościami parametrów BVS zostały zestawione w Tabeli 28. Odległości Ag-O, na które nałożono więzy wyróżniono kolorem czerwonym.



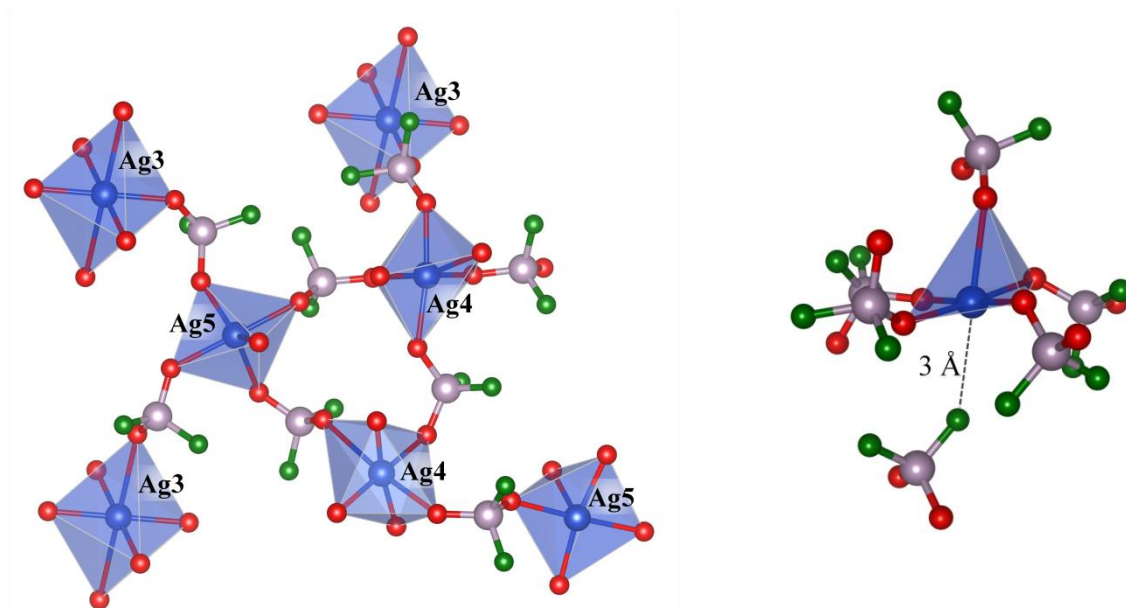
Rysunek 86. Widok struktury  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ . Żółte elipsy wskazują na obszar gdzie są skierowane atomy fluorku tworzące hydrofobowe przestrzenie w strukturze. Niebieskie kule:  $\text{Ag}^{2+}$ , szare kule:  $\text{Ag}^+$ , fioletowe kule: P, czerwone kule: O, zielone kule: F

Trzy atomy srebra (Ag3, Ag4 i Ag5) posiadają koordynację wskazującą na +2 stopień utlenienia. Jeden z nich (Ag3) znajduje się w centrum inwersji w początku układu współrzędnych. Po nałożeniu wiązań na odległości  $\text{Ag}^{\text{II}}-\text{O}$  parametry BVS wiązań  $\text{Ag}^{\text{II}}-\text{O}$  obliczone dla wartości  $R_0$  równej 1,80 Å są zbliżone do 2 (Tabela 28). Atomy tlenu wokół Ag3 i Ag4 są ułożone w formie odkształconego oktaedru.\* Otrzymana wówczas wartość BVS odbiegała znacznie od 2 (była równa 1,44), zatem można nałożyć więzy na długości apikalnych wiązań Ag4-O (2,10 Å). Atom Ag5 jest koordynowany przez pięć atomów tlenu

\* Dla drugiego z wymienionych atomów układanie bez użycia więzów na odległości Ag-O dawało trzy wiązania krótkie (2,15–2,26 Å) i trzy dłuższe (2,44–2,54 Å).

tworzących piramidę tetragonalną. W odległości ok. 3 Å w pozycji apikalnej znajduje się atom fluoru, jednak odległość tak jest na tyle znaczna, że nie tworzy on wiązania z Ag5 (Rysunek 87). Wynika stąd, że koordynacja tego atomu jest nietypowa wśród znanych połączeń Ag(II).

Atomom Ag1 i Ag2 można przypisać +1 stopień utlenienia. Tworzą one po sześć wiązań do atomów tlenu ustawionych w odkształcony oktaedr, jednak są one w znacznie większej odległości niż ma to miejsce w przypadku Ag3 i Ag5. Obliczone parametry BVS dla wartości  $R_0$  równej 1,842 Å tj. odpowiadającej wiązaniu Ag-O są zbliżone do 1 (Tabela 28), co potwierdza ich stopień utlenienia równy +1.



Rysunek 87. Lewy: widok struktury  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  z pominięciem atomów Ag(I). Wszystkie atomy dwuwartościowego srebra są połączone poprzez mostek OPO i nie uwspólniają żadnego atomu tlenu. Prawy: koordynacja atomu Ag5 w formie piramidy tetragonalnej. Atom fluoru w odległości 3 Å jest zbyt daleko żeby utworzyć wiązanie i wysycić sferę koordynacyjną srebra. Niebieskie kule:  $\text{Ag}^{2+}$ , fioletowe kule: P, czerwone kule: O, zielone kule: F.

W ułożeniu atomów srebra istotne jest to, że wielościany  $[\text{AgO}_n]$  łączą się poprzez uwspólnienie jednej krawędzi, przy czym pomiędzy wielościanami zawierającymi Ag(II) zawsze znajdują się wielościany zawierające Ag(I). Zgodnie z obserwacjami dla  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  i  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  i  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  wielościany  $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}_m]$  nie mają wspólnych atomów tlenu. Fragment struktury bez uwzględnienia wiązań Ag(I)-O przedstawiony został na Rysunku 87. Podobnie jak to miało miejsce w opisanych wcześniej solach tlenkowych, atomy Ag(II) są połączone ze sobą wyłącznie poprzez mostki O-P-O analogiczne do mostków O-S-O. Geometria mostków Ag-OO-Ag jest podobna do tej obserwowanej w  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ . Jeden z kątów Ag-OO jest zbliżony do  $180^\circ$ , natomiast drugi jest zbliżony do  $90^\circ$ . Ma to konsekwencje w uporządkowaniu magnetycznym tej próbki (patrz Rozdział 14.3). Ze względu na dużą liczbę istniejących ścieżek połączeń między atomami srebra, na rysunku nie zaznaczono wartości odpowiednich kątów. Zostały one podsumowane w Tabeli 29.



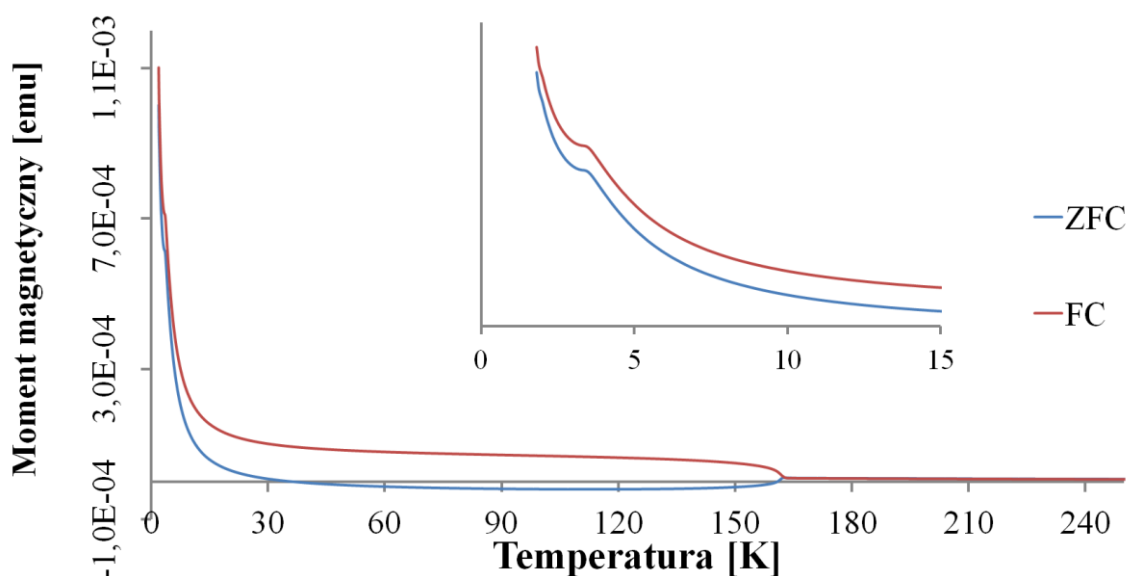
Tabela 29. Zestawienie kątów w mostkach  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{OOAg}^{\text{II}}$  w  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ . W jednej linii znajdują się kąty  $\text{AgOO}$  i  $\text{OOAg}$ .

|     | Ag4                   | Ag5   |
|-----|-----------------------|---|
| Ag3 | 116,6(6)° ; 162,1(8)° | 112,7(6)° ; 159,7(7)°<br>129,2(8)° ; 165,7(6)°                          |
| Ag4 | 113,7(6)° ; 165,1(5)° | 102,2(7)° ; 155,6(9)°<br>101,9(7)° ; 157,7(6)°<br>108,6(6)° ; 164,1(9)° |

W strukturze  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  wzdłuż płaszczyzn (002) występuje mniejsza liczba wiązań Ag-O czego przyczyną jest skupienie w ich sąsiedztwie terminalnych atomów fluoru. Skutkiem tego jest wiązanie fragmentów struktury występujących po przeciwnych stronach płaszczyzny tylko poprzez jeden atom srebra (II) w przeliczeniu na komórkę elementarną. Pomimo to nie obserwuje się znacznych efektów teksturalnych. Warto zaznaczyć, że  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  wykazuje preferowaną orientację krystalitów w próbce z  $P_{\text{MD}} < 1$ .

### 14.3. Właściwości magnetyczne

Pomiar magnetyzacji  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  w funkcji temperatury w polu 100 Oe przeprowadzono na próbce o masie 8,90 mg zamkniętej w kapsule wykonanej z FEP. Otrzymany wynik przedstawiono na Rysunku 88. Wskazuje on na niskotemperaturowe uporządkowanie ferromagnetyczne.



Rysunek 88. Wykres wartości momentu magnetycznego  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  w funkcji temperatury dla pomiarów ZFC (próbka chłodzona bez zewnętrznego pola magnetycznego, niebieska linia) i FC (próbka chłodzona w zewnętrznym polu magnetycznym, czerwona linia). Rozszczepienie w 163 K odpowiada uporządkowaniu ferromagnetycznemu  $\text{AgF}_2$ , który stanowi niewielkie zanieczyszczenie próbki.

Dokładne określenie temperatury Curie jest utrudnione przez obecność zanieczyszczenia w postaci  $\text{AgF}_2$  (charakterystyczny sygnał dla  $T = 163$  K na Rysunku 88), a

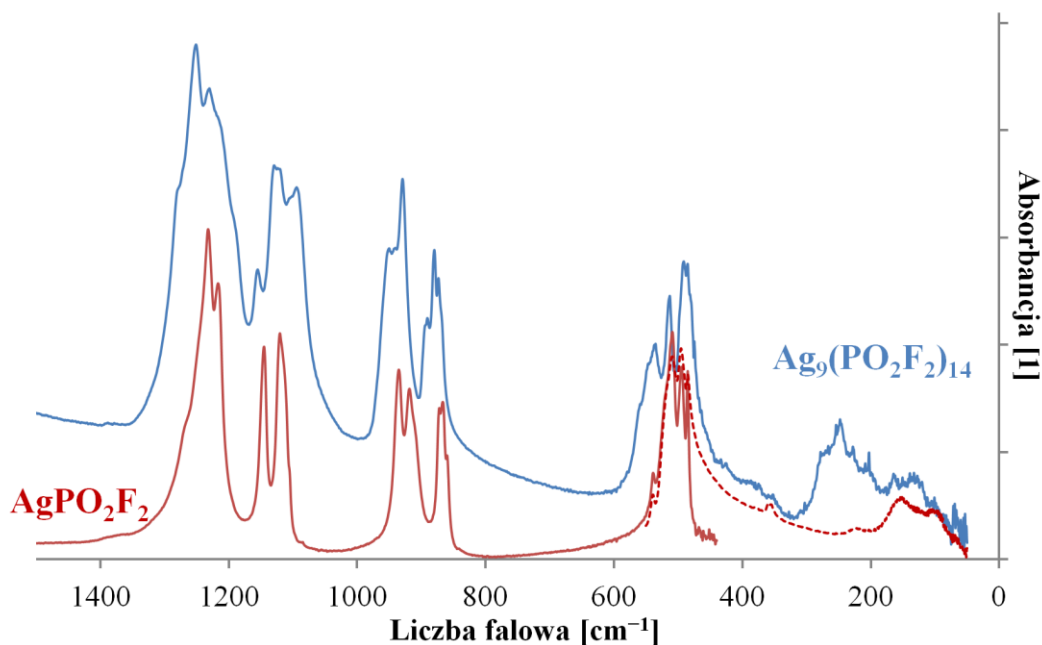


także uniemożliwia dopasowanie zależności Curie-Weissa w przedziale wysokotemperaturowym. Niemniej jednak dane wskazują na słabe sprzężenie między centrami paramagnetycznymi. Jest to wynik zgodny z własnościami struktury krystalicznej. Jak wspomniano powyżej, geometria mostków  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-O-O-Ag}^{\text{II}}$  jest zbliżona do  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ , w którym zgodnie z regułami Goodenougha-Kanamoriego-Andersona obserwuje się jedynie słabe sprzężenie ferromagnetyczne. Ze względu na dużą czasochłonność obliczeń DFT z uwzględnieniem polaryzacji spinowej oraz brak dokładnie wyznaczonej struktury krystalicznej, nie było możliwe ustalenie charakteru i siły sprzężenia magnetycznego. Można jednak przypuszczać, że jest ono propagowane głównie przez mostki  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-OO-Ag}^{\text{II}}$ , podobnie jak to ma miejsce w fluorosiarczanie srebra (II).<sup>193</sup>

Na podstawie wartości rozszczepienia sygnałów ZFC i FC poniżej 163 K oszacowano zawartość  $\text{AgF}_2$  na poziomie 3% masy badanej próbki.

#### 14.4. Widmo w podczerwieni

W ramach badania struktury oscylacyjnej  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  wykonano jedynie widmo w podczerwieni (Rysunek 89), czego powodem był czasowy brak odpowiedniej aparatury do pomiaru widma ramanowskiego umożliwiającej pomiar bez rozkładu fotochemicznego lub termicznego próbki. Wyniki te zostaną uzupełnione na etapie powstawania publikacji.



Rysunek 89. Widmo w podczerwieni  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  (linia niebieska) zestawione z widmem  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  (linia czerwona). Linia przerywana to widmo FIR  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ , które ze względu na kształt tła nie zostało sklejone z zakresem MIR.

Zgodnie z oczekiwaniem, widmo w podczerwieni difluorofosforanu srebra (I, II) w zakresie  $450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  wykazuje cechy podobieństwa do zestawionego z nim widma

$\text{AgPO}_2\text{F}_2$  (Rysunek 89). W Tabeli 30 zamieszczono położenia oraz intensywności obserwowanych pasm w obu tych związkach oraz w  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ .<sup>113</sup> Pewna rozbieżność między solami  $\text{Ag(I)}$  i  $\text{Ag(II)}$  pojawia się dla liczb falowych około  $850\text{ cm}^{-1}$ , ponieważ w widmie soli  $\text{Ag(I)}$  obecne są pasma o częstości niższej o ok.  $10\text{ cm}^{-1}$ . Jednak patrząc na strukturę krystaliczną  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  jest to zrozumiałe, ponieważ każdy anion difluorofosforanowy tworzy wiązanie z przynajmniej jednym atomem srebra (II), co powoduje podwyższenie częstości drgań rozciągających P-F. Analogiczne zachowanie obserwuje się w  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ <sup>193</sup> i  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ <sup>49</sup> dla drgań rozciągających S-F. W difluorofosforanie miedzi (II) drgania rozciągające P-F tworzą pasma w podobnym zakresie liczb falowych.

Zakres drgań rozciągających P-O obejmuje liczby falowe zarówno niższe, jak i wyższe w stosunku do  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . Jak wynika ze struktury krystalicznej soli  $\text{Ag(I)}$  opisanej w Rozdziale 14.6.2, nie ma w niej terminalnych atomów tlenu. Skutkuje to niższą częstością drgań P-O. W przypadku opisywanej tu soli mieszanej, istnieją atomy tlenu, które tworzą jedynie słabe wiązanie  $\text{Ag(II)-O}$  o długości  $2,75\text{ Å}$  (ma to miejsce dla apikalnego atomu w sferze koordynacyjnej atomu  $\text{Ag3}$ ). Podobna sytuacja jest także spotykana we fluorosiarczanie srebra (II) chociaż najdłuższe wiązanie  $\text{Ag(II)-O}$  ma tam długość  $2,61\text{ Å}$ .<sup>193</sup> W porównaniu do zakresu drgań rozciągających P-O w  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ , obserwowane częstości najintensywniejszych pasm są zbliżone, co jest zgodne z faktem, że w obu solach atomy tlenu silnie koordynują do atomu miedzi (II) lub  $\text{Ag(II)}$  i  $\text{Ag(I)}$  (z wyjątkiem wyżej wspomnianego atomu tlenu tworzącego długie apikalne wiązanie do  $\text{Ag3}$ ).

W widmie w dalekiej podczerwieni obecne jest szerokie pasmo ustrukturyzowane około  $250\text{ cm}^{-1}$ , które można przypisać, analogicznie do wyżej opisanych soli tlenkowych  $\text{Ag(II)}$ , drganiom rozciągającym jednostek  $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}_n]$ . Obecność wielu maksimów w ramach tego pasma jest konsekwencją różnej koordynacji każdego z obecnych w strukturze atomów  $\text{Ag(II)}$ .

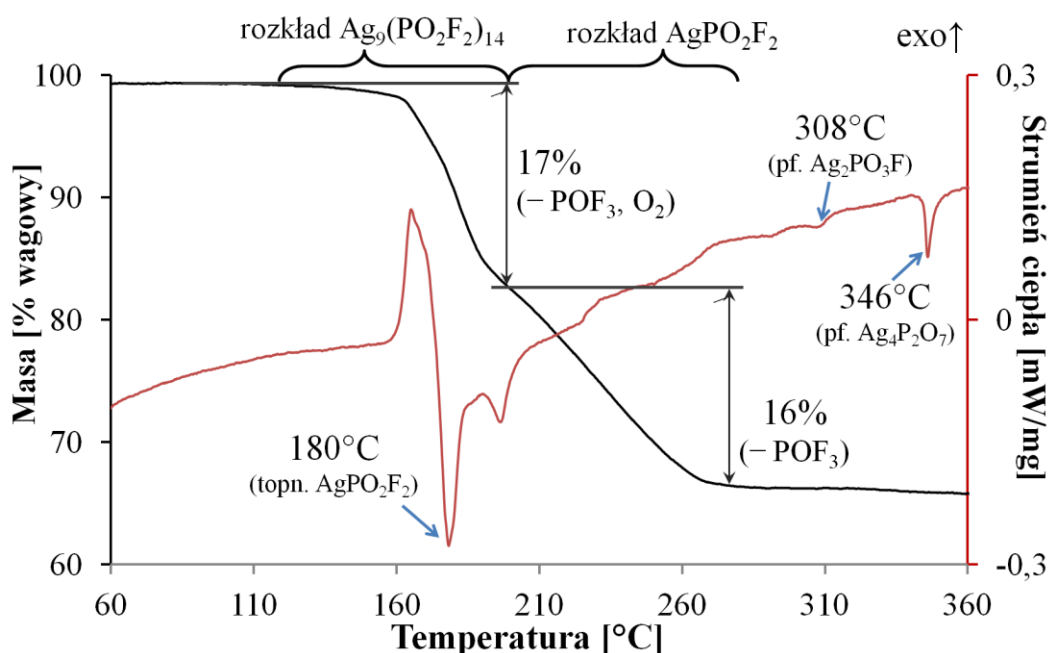
Tabela 30. Zestawienie położenia i intensywności pasm w widmie IR dla  $Ag_9(PO_2F_2)_{14}$  w porównaniu z wartościami dla  $AgPO_2F_2$  oraz  $Cu(PO_2F_2)_2$ . Przypisanie pasm ma charakter jedynie orientacyjny.

| $Ag_9(PO_2F_2)_{14}$   | $AgPO_2F_2$                                       | $Cu(PO_2F_2)_2^{113}$   | Przypisanie  |
|--|---|---|--|
| 1280 m, sh<br>1272 vw, sh<br>1251 vs<br>1230 vs<br>1217 w, sh<br>1191 w, sh      | 1269 m, sh<br><br><br>1233 vs<br>1217 s           | 1289 sh<br>1263 s<br><br>1222 m (drg. komb.)<br>1212 m (drg. komb.) | $\nu_{as} PO_2$  |
| 1155 m<br>1129 s<br>1124 w, sh<br>1120 s<br>1105 w, sh<br>1095 s                 | <br><br>1146 s<br>1120 s<br>1106 w, sh            | <br><br>1167 s<br>1145 s  | $\nu_s PO_2$   |
| 951 m<br>941 w, sh<br>930 s  | 935 s<br>919 s<br>910 w, sh                       | 974 s, sh<br>953 s  | $\nu_{as} PF_2$  |
| 895 w, sh<br>891 m<br>880 m<br>873 m<br>870 w, sh                                | <br>872 m<br>867 s<br>860 m, sh                   | <br><br>904 s   | $\nu_s PF_2$   |
| 559 w, sh<br>547 w, sh<br>536 m<br>513 m<br>492 m<br>489 w<br>485 m<br>480 w, sh | <br>539 w<br>521 w, sh<br>509 m<br>495 m<br>485 m | <br><br>547 m, sh<br>529 m<br>497 m                                 | $\delta PO_2$<br>$\delta POF$                              |
| 375 vw, br<br>353 vw, br   | 360 w<br>355 w                                    | 375 vw  | $\delta PF_2$  |
| 273 m<br>247 m<br>227 w<br>203 w<br>164 w<br>135 w                               | <br><br>225 vw<br>153 m, br<br>101 w, br          |   | $\nu_s AgO$ ,<br>drgania<br>torsyjne i<br>drgania<br>sieci |

drg. komb. – drganie kombinacyjne

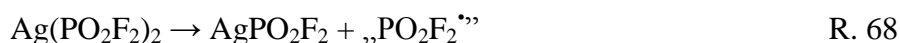
## 14.5. Analiza termiczna

W celu zbadania trwałości termicznej oraz przebiegu procesu rozkładu i powstających w jego wyniku produktów, na próbce o masie 6,00 mg przeprowadzono pomiar TGA/DSC z analizą gazów wylotowych wykonaną przy pomocy spektrometru mas. Szybkość ogrzewania była równa 4 K/min, natomiast temperatura maksymalna wynosiła 500°C. Otrzymane krzywe TG i DSC w zakresie 60–360°C przedstawiono na Rysunku 90. Powyżej 360°C nie obserwowano znaczącego spadku masy ani efektów cieplnych mogących wniesć cenne informacje na temat badanego układu. Przeprowadzono także rozkład  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  umieszczonego na płytce z PTFE położonej na płycie grzejnej.



Rysunek 90. Krzywe TG i DSC dla rozkładu termicznego  $\text{Ag}_9(\text{SO}_3\text{F})_{14}$ . Czarna linia: krzywa TG, szara, czerwona linia: krzywa DSC.

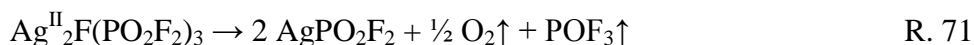
Jak wspomniano w rozdziale traktującym o strukturze krystalicznej  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ , pierwszą propozycją stechiometrii otrzymanego w syntezie (c) produktu wysuniętą w oparciu o objętość znalezionej komórki elementarnej oraz obserwowany spadek masy w trakcie rozkładu do  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  była  $\text{Ag}^{\text{II}}_2\text{F}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ . Do tego wniosku doprowadził brak  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  w wydzielanych gazach (stwierdzony na podstawie analizy widma masowego) przy jednoczesnej obecności tlenu. Spodziewano się, że  $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$  będzie rozkładał się w podwyższonych temperaturach zgodnie z reakcjami:



Brak  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  oraz obecność  $\text{POF}_3$  w wydzielanych gazach sugerowały reakcję z anionem fluorkowym, zgodnie z równaniem:

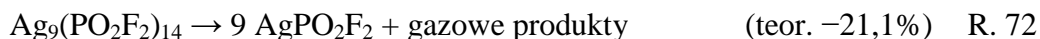


Dla stechiometrii  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$  równanie rozkładu byłoby wówczas następujące:



z teoretycznym ubytkiem masy równym 23%. Zatem rozbieżność z wartością obserwowaną byłaby znaczna, jednak wciąż dopuszczalna. Opisany powyżej scenariusz, choć wygląda na wiarygodny, nie jest jednak poprawny. Jak to zostało opisane wyżej, w trakcie ustalania struktury krystalicznej udało się wyznaczyć prawidłową stechiometrię otrzymanego produktu i nie jest to ani  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ , ani  $\text{Ag}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ , lecz  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ .

Z przebiegu krzywej TG wynika, że rozkład termiczny  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  rozpoczyna się w 120°C. Spektrometr masowy wykazuje jednak obecność gazowych produktów rozkładu powyżej 140°C a wyraźny efekt energetyczny zachodzących procesów widoczny jest dopiero powyżej 155°C. Jako początek rozkładu przyjęto zatem temperaturę 140°C. Rozkład badanej soli jest egzotermiczny, jednak podobnie jak w przypadku fluorosiarczanów zawierających Ag(II), na pik egzotermiczny nakłada się endotermiczny pik topnienia powstającego  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . Obserwacja procesu na płycie grzejnej potwierdza topnienie próbki w ok. 160–170°C. W 196°C obserwowany jest kolejny endotermiczny proces nieznanego pochodzenia. W 200°C obecny jest punkt przegięcia na krzywej TG świadczący o zakończeniu procesu rozkładu soli Ag(II). Powyżej tej temperatury zaczyna dominować rozkład  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . Ubytek masy do 200°C wynosi 17% i jest nieco mniejszy od spodziewanego (21,1%) dla równania:



Widmo masowe wykazuje obecność jedynie  $\text{POF}_3$  i  $\text{O}_2$ . Ubytek masy mniejszy niż oczekiwany może być wynikiem reakcji wtórnych gazów wydzielanych w trakcie rozkładu, podobnie jak to się przypuszcza dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  i  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . Powyżej 200°C rozkład jest zgodny z obserwowanym dla difluorofosforanu srebra (I) opisanym poniżej.

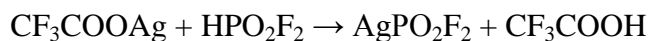
## ***14.6. $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ : difluorofosforan srebra (I)***

### ***14.6.1. Synteza***

Difluorofosforan srebra (I) został otrzymany w wyniku czterech różnych metod opisanych poniżej, przy czym różnią się one czystością  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  oraz wydajnością.

#### **(a) Reakcja pomiędzy $\text{CF}_3\text{COOAg}$ oraz $\text{HPO}_2\text{F}_2$**

Równanie spodziewanej reakcji:



R. 73

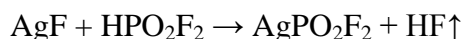
Nad 98 mg (0,44 mmol)  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  (Fluka, czysty) zestalono 122 mg (1,20 mmol)  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ , po czym ogrzano mieszaninę i pozostawiono do reakcji w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji powstał biały osad oraz ciecz ponad nim. Zastosowanie próżni spowodowało odparowanie frakcji lotnej z pozostawieniem suchego białego proszku oraz drobnych kropeł na ściankach reaktora. Dyfrakcja proszkowa potwierdziła obecność niemal wyłącznie  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . Widoczny jest jeszcze jeden niezidentyfikowany refleks prawdopodobnie pochodzący od zanieczyszczenia.

#### (b) Reakcja pomiędzy $\text{AgF}$ i $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$

Nad 54 mg (0,43 mmol)  $\text{AgF}$  skondensowano nadmiar (110 mg, 0,59 mmol)  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  i mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej. Po godzinie pozostały  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  i gazowe produkty reakcji usunięto pod próżnią, natomiast produkt osuszono *in vacuo*. W reakcji tej otrzymano 76 mg mieszaniny nieprzereagowanego, pomarańczowego  $\text{AgF}$  oraz niewielką ilość białych płatków. Masa ta odpowiada 50% konwersji  $\text{AgF}$  do  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . Analiza białej frakcji produktu mechanicznie oddzielonej od  $\text{AgF}$  była bardzo utrudniona ze względu na jej bardzo małą ilość pozwalającą na zmierzenie tylko widma IR w zakresie średniej podczerwieni. Jednak porównanie z widmami produktów pozostałych syntez wykazuje, że jest to najczystsza otrzymana w prowadzonych badaniach próbka  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ .

#### (c) Reakcja pomiędzy $\text{AgF}$ oraz bezwodnym $\text{HPO}_2\text{F}_2$

Równanie spodziewanych reakcji przedstawia się następująco



R. 74

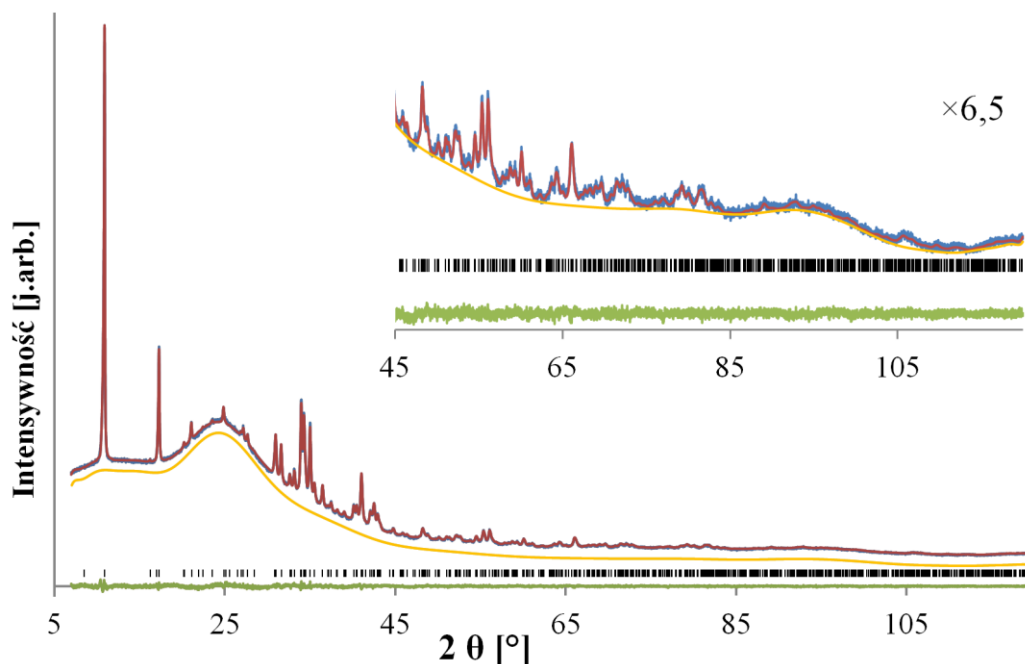
Nad 537 mg  $\text{AgF}$  (4,23 mmol) zestalono nadmiar bezwodnego  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  (1240 mg, 12,16 mmol). Po jego roztopieniu zaobserwowano reakcję, w wyniku której wydzielał się gaz. Jej produktem jest proszek o barwie szarej. Jak wykazała analiza, jest to zanieczyszczony niezidentyfikowanymi substancjami  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . Przypuszczalnie zgodnie z doniesieniami literaturowymi anion difluorofosforanowy ulega dalszej fluoryzacji, w wyniku czego powstaje mieszanina niezidentyfikowanych zanieczyszczeń.

#### (d) Rozkład termiczny $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ w temperaturze $180^\circ\text{C}$

Niewielką ilość  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  (kilka mg) wysypano na płytkę z PTFE o grubości 1 mm i umieszczono na powierzchni płyty grzejnej o temperaturze  $180^\circ\text{C}$  umieszczonej w komorze rękawicowej. W wyniku ogrzania próbka uległa stopieniu. Gdy w wyniku kompletnej redukcji  $\text{Ag(II)}$  do  $\text{Ag(I)}$  krople odbarwiły się, płytkę umieszczono w temperaturze pokojowej w celu ostygnięcia i zestalenia otrzymanej soli. Otrzymano w ten sposób  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ , który, jak wynika z dyfraktogramu proszkowego, nie zawiera zanieczyszczeń krystalicznych.

### 14.6.2. Struktura krystaliczna

W celu określenia struktury krystalicznej badanej soli użyto dyfraktogramu otrzymanego dla  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  powstałej przez rozkład termiczny  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  w  $175^\circ\text{C}$ . W przeciwieństwie do wyników dla produktu syntezy (a), krystality nie wykazują preferowanej orientacji a próbka nie zawiera zanieczyszczeń krystalicznych. Ponadto jakość dyfraktogramu jest znacznie lepszej jakości, ponieważ wykazuje on lepszy stosunek sygnału do szumu.



Rysunek 91. Dyfraktogram proszkowy  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  (niebieska linia) otrzymanego z rozkładu soli  $\text{Ag(II)-PO}_2\text{F}_2$  w  $175^\circ\text{C}$ . Czerwona linia – dyfraktogram obliczony na podstawie struktury, zielona linia – dyfraktogram różnicowy, pomarańczowa linia – tło. Dla zachowania czytelności tło na dyfraktogramie w zakresie  $5\text{--}120^\circ$  jest przesunięte.

Difluorofosforan srebra (I) krystalizuje w komórce jednoskośnej o symetrii  $C2/c$ . Szczegółowe dane na temat komórki elementarnej oraz udokładniania struktury  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  zawarte są w Tabeli 31.

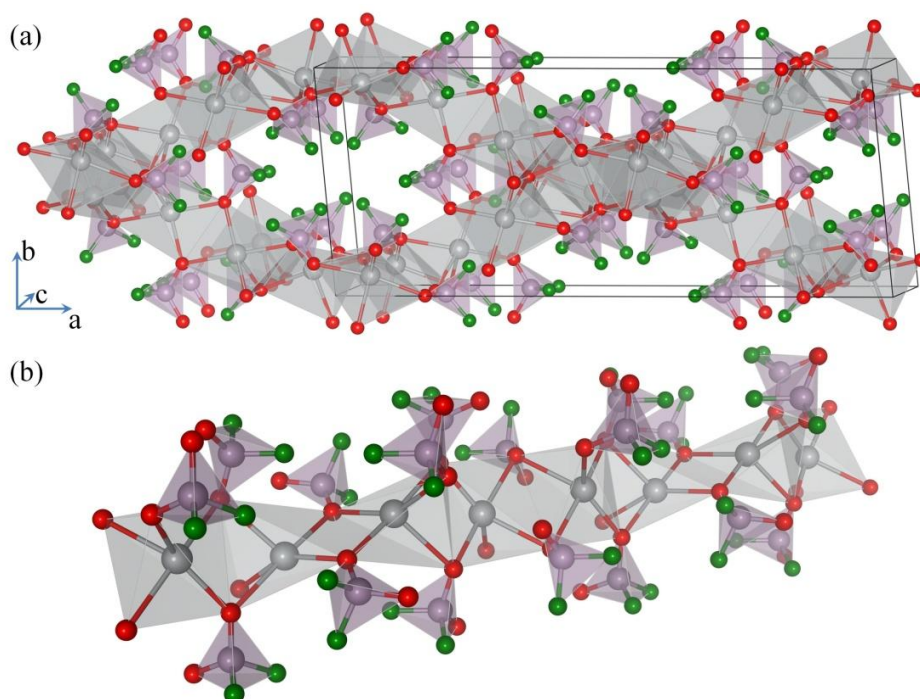
Tabela 31. Parametry udokładniania oraz struktury  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ .

| Grupa przestrzenna |                             | $C2/c$ (nr 15)        |                          |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------------|
| V                  | $1533,60(11) \text{ \AA}^3$ | Z                     | 16                       |
| $\rho$             | $3,62 \text{ g/cm}^3$       | $\mu$ (CoK $\alpha$ ) | $69,598 \text{ mm}^{-1}$ |
| a                  | $11,2610(5) \text{ \AA}$    | $\alpha$              | $90^\circ$               |
| b                  | $24,2768(10) \text{ \AA}$   | $\beta$               | $115,082(3)^\circ$       |
| c                  | $6,19381(19) \text{ \AA}$   | $\gamma$              | $90^\circ$               |
| $R_B$              | 5,06%                       | $R_{wp}$              | 8,78%                    |
| $R_p$              | 13,45%                      | GOF                   | 1,28                     |

W celu opisanego tła, zastosowano 30 wielomianów Legendre’a. Kształt refleksów opisano przy pomocy profili pseudo-Voigta wykorzystując model dywergencji osiowej do opisu asymetrii refleksów niskokątowych. Absorpcja promieniowania została uwzględniona

dla  $\mu \cdot r = 1$ . Ponadto, w końcowej fazie udokładniania zastosowano także poprawkę Bérara urealnijającą niepewności parametrów struktury. Na geometrię anionów narzucone były więzy.\* Elipsoidy drgań termicznych zostały udokładnione anizotropowo tylko dla atomów srebra, natomiast w ramach danego rodzaju pozostałych atomów wszystkie  $B_{iso}$  były równe.

W strukturze występują dwa niezależne atomy srebra oraz trzy aniony difluorofosforanowe. Każde srebro jest koordynowane przez pięć atomów tlenu tworzących zdeformowaną piramidę kwadratową. Odległości Ag-O otrzymane w trakcie udokładniania struktury dają wartość parametru *BVS* odpowiednio 0,93(5) i 1,08(8). Wartości te są na tyle zbliżone do 1, że przypuszczalnie sfera koordynacyjna  $Ag^+$  jest wysycona. Sąsiednie wielościany koordynacyjne u wspólniają krawędzie tworząc nieskończone wstęgi  $[AgPO_2F_2]$  w których rdzeń stanowią jednostki  $[AgO_5]_n$ . Każda wstęga przecina się z sąsiednią tworząc kąt około  $45^\circ$ . Wszystkie atomy fluoru w strukturze są terminalne i wypełniają tunele znajdujące się pomiędzy wstęgami. Z tego względu wzdłuż płaszczyzn  $\{110\}$ , wzdłuż których układają się wstęgi, kryształy  $AgPO_2F_2$  wykazują zwiększoną łupliwość, co przejawia się w preferowanej orientacji kryształów w próbce otrzymanej w syntezie (b). Parametry modelu Marcha-Dollase'a wskazują, że kryształy mają kształt dyskowaty ( $P_{MD} < 1$ ).



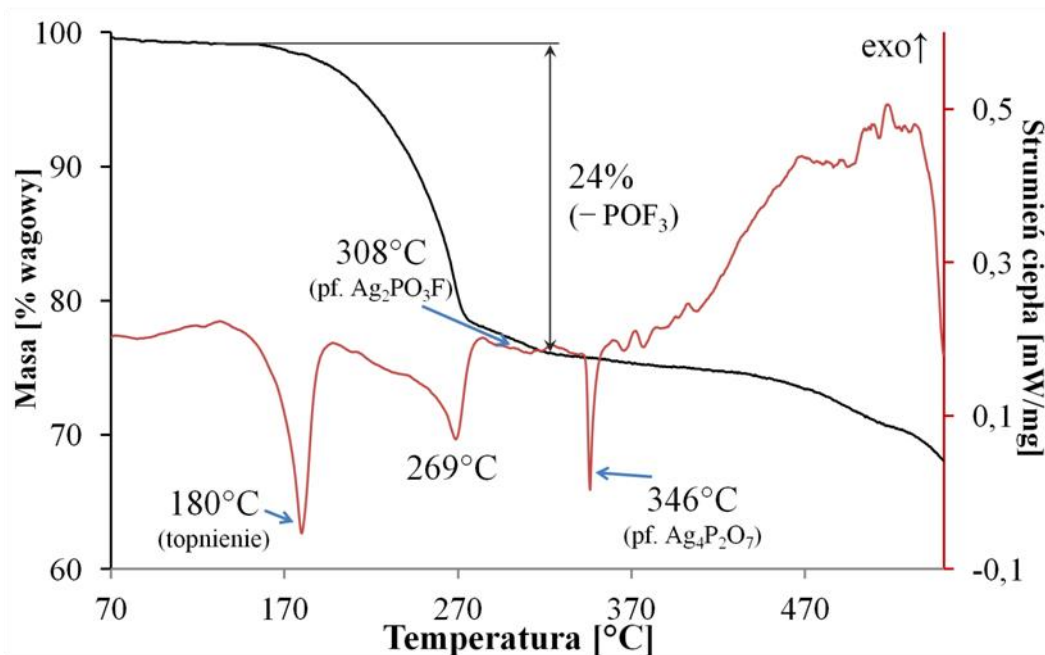
Rysunek 92. Widok struktury  $AgPO_2F_2$ . (a) Przedstawienie ułożenia wstęg  $[AgPO_2F_2]$  w przestrzeni. Widoczne są biegnące wzdłuż kierunku  $[001]$  tunele, w których znajdują się atomy fluoru. (b) Widok pojedynczej wstęgi na którym widać koordynację atomów srebra oraz sposób łączenia wielościanów  $[AgO_5]$  ze sobą.

\*  $d(P-O)=1,45 \text{ \AA}$  ( $s.u.=0,02$ ),  $d(P-F)=1,54 \text{ \AA}$  ( $s.u.=0,002-0,02$ ), wartości kątów OPF, FPF i OPO równe odpowiednio  $109,47^\circ$ ,  $97^\circ$ ,  $117,47^\circ$  z  $s.u.$  3,1.



### 14.6.3. Analiza termiczna

Pomiar TGA/DSC dla  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  przeprowadzono w zakresie temperatur 30–500°C i szybkością ogrzewania 5 K/min na 4,06 mg próbki otrzymanej w reakcji  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  z  $\text{AgF}$ . Otrzymane krzywe przedstawiono na Rysunku 93. Przeprowadzono także eksperyment na płycie grzejnej wewnątrz komory rękawicowej, co umożliwiło obserwację wizualną zachodzących procesów. Ponieważ w trakcie rozkładu  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  powstaje  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ , pomiary dla tego związku srebra (I, II) również mogą dostarczyć dodatkowych danych przedstawiających proces rozkładu soli jednowartościowego srebra.



Rysunek 93. Krzywe TG (czarna linia) i DSC (czerwona linia) dla rozkładu termicznego  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ .

Rozkład termiczny rozpoczyna się już w temperaturze 160°C, razem z topnieniem soli. Endoenergetyczny pik pochodzący od topnienia obserwowany jest w temperaturze 180°C. Obserwacje te są zgodne z obserwacjami wizualnymi procesu przebiegającego na płycie grzejnej. Jednocześnie z topnieniem rozpoczyna się rozkład termiczny przyspieszający wraz ze wzrostem temperatury. Z danych otrzymanych ze spektrometru mas wynika, że jedynym obserwowanym gazem jest  $\text{POF}_3$ . Przebieg krzywej TG wskazuje na dwa etapy rozkładu. Pierwszy kończy się w 280°C, natomiast drugi jest widoczny w przedziale 280–320°C. Przypuszczalnie pierwszy to rozkład  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ , natomiast drugi, wyraźnie wolniejszy, najprawdopodobniej odpowiada rozkładowi  $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ .<sup>212</sup> Obecność monofluorofosforanu srebra (I) powinna być sygnalizowana endotermicznym pikiem na krzywej DSC w temperaturze 308°C, gdzie zachodzi jego przemiana fazowa.<sup>212</sup> W temperaturze tej obserwuje się jedynie niewielki endotermiczny efekt, co świadczy o bardzo niewielkiej zawartości tej soli powyżej 300°C. Zakończenie spadku masy zgadza się z literaturową wartością (320°C), powyżej której cały  $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$  ulega rozkładowi.<sup>212</sup> Pomiędzy 320°C a 450°C masa jest niemal stała i stanowi ok. 76% masy początkowej próbki. W 346°C

obserwowany jest bardzo silny endotermiczny pik świadczący o przemianie fazowej  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .<sup>212</sup>

Z kolei analiza rentgenowska dyfrakcją na proszkach  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  ogrzanego do  $300^\circ\text{C}$  na płycie grzejnej wykazuje obecność jedynie monofluorofosforanu srebra (I):  $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ . Widmo IR  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  rozłożonego na płycie grzejnej o temperaturze  $300^\circ\text{C}$  wskazuje na obecność  $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$  bez  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Można zatem przypuszczać, że rozkład prowadzony na płycie grzejnej daje inne produkty niż ten prowadzony w naczynku umieszczonym w termograwimetrze. Przyczyną tego mogą być reakcje wtórne wydzielanych gazów z próbką.

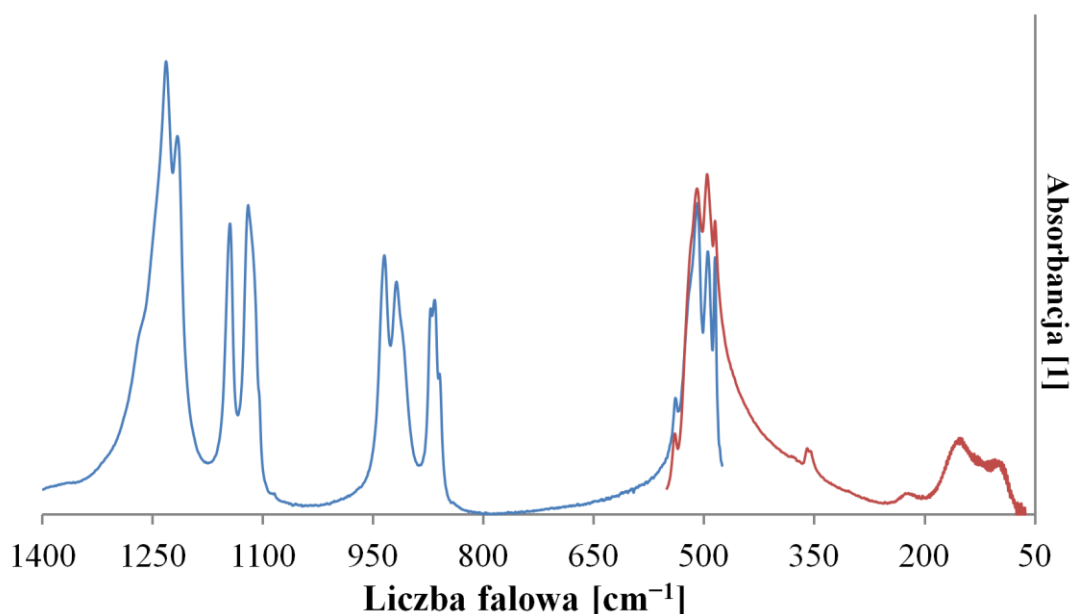
Jeżeli przy szybkim odprowadzaniu gazów wydzielających się w trakcie ogrzewania difluorofosforanu srebra (I) powstaje jedynie  $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ , to równanie tej reakcji przedstawia się następująco:



Powyższe obserwacje pozwalają stwierdzić, że difluorofosforan srebra (I) jest solą o zachowaniu bardzo zbliżonym do  $\text{AgSO}_3\text{F}$ ,<sup>179</sup> co przejawia się m.in. w niskiej temperaturze topnienia oraz zachodzącym już w jej pobliżu rozkładzie. Stałymi produktami rozkładu termicznego są w obu przypadkach solami anionów zawierających o jeden atom fluoru mniej niż wyjściowy związek, jednak najprawdopodobniej gazy wydzielane przez  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  powodują wtórne reakcje i powstanie m.in.  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  przypuszczalnie na innej ścieżce niż przez rozkład  $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ .

#### ***14.6.4. Widmo w podczerwieni***

Zarejestrowane widmo MIR dla próbki otrzymanej z  $\text{AgF}$  i  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  oraz widmo FIR próbki otrzymanej z  $\text{AgF}$  i  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  przedstawiono na Rysunku 94. Położenia pików wraz z ich intensywnościami zestawiono w Tabeli 32. Pomimo tego, że widma były zarejestrowane dla dwóch różnych porcji związku, widmo FIR przedstawia czysty związek, ponieważ w zakresie  $490\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  wykazuje bardzo dobrą zgodność z widmem MIR przedstawionym poniżej na Rysunku 94. Ze względu na dużą asymetrię pasm oraz kształt tła w widmie FIR, oba zakresy nie zostały sklejone w jeden wykres.



Rysunek 94. Widmo IR  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  w zakresie  $50\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ . Linią niebieską zaznaczono fragment zmierzony w zakresie MIR na okienkach z  $\text{AgCl}$  dla produktu syntezy (b), natomiast kolorem czerwonym zaznaczono zakres dalekiej podczerwieni zmierzony dla produktu syntezy (c) na okienkach z polietylenu.

Widmo  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  może być interpretowane korzystając z przypisania pasm innych soli zawierających aniony  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  opisanych wcześniej w literaturze. W Tabeli 32 przedstawiono zatem także położenia pasm w widmie IR dla  $\text{KPO}_2\text{F}_2$ <sup>113</sup> i  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ <sup>113</sup> reprezentujących sole z wiązaniami metal-anion o charakterze jonowym jak i kowalencyjnym. Dzięki temu możliwe było orientacyjne przypisanie pasm do poszczególnych drgań oraz oszacowanie przeważającego charakteru (jonowego lub kowalencyjnego) wiązania  $\text{Ag(I)-O}$ . Dokładna interpretacja otrzymanego widma wymaga obliczeń fononów np. przy pomocy metod DFT. Pomimo braku dokładnego wglądu w strukturę oscylacyjną  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ , można zaobserwować spodziewane trendy w położeniu pasm. W porównaniu do związku bardziej jonowego jakim jest sól potasowa, drgania rozciągające P-O są przesunięte w kierunku niższych częstości. Przyczyną tego jest silniejsze i bardziej kowalencyjne wiązanie  $\text{Ag-O}$  w porównaniu do  $\text{K-O}$ . Drgania P-F są z kolei przesunięte w kierunku wyższych częstości. Przyczyną tego jest zarówno większy transfer gęstości elektronowej z atomów tlenu na  $\text{Ag(I)}$  powodujący zwiększenie siły oddziaływania atomów fosforu i fluoru jak i obecność wiązań K-F w  $\text{KPO}_2\text{F}_2$  osłabiająca wiązanie P-F.<sup>109</sup>

Drgania zginające  $\text{PF}_2$  w  $\text{KPO}_2\text{F}_2$  i  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  mają zbliżone liczby falowe. W porównaniu do innych difluorofosforanów metali przejściowych, w soli  $\text{Ag(I)}$  są one jednak przesunięte o  $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$  w stronę czerwieni. Pasma przy  $153\text{ cm}^{-1}$  pochodzą przypuszczalnie od drgań rozciągających  $\text{Ag-O}$ . Jest to liczba falowa zbliżona do tych obserwowanych dla drgań  $\text{Ag-O}$  innych soli  $\text{Ag(I)}$ , jak  $\text{AgOTf}$  czy  $\text{AgSO}_3\text{F}$ .<sup>179</sup>

Porównując położenie pasm absorpcji  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$  i  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ , okazuje się, że są one znacznie bardziej zbliżone niż w przypadku porównania soli srebra i potasu. Drgania rozciągające P-O oraz zginające POF i  $\text{PO}_2$  leżą w bardzo podobnym zakresie liczb falowych.

Jest to wynik oczekiwany, ponieważ w obu strukturach wszystkie atomy tlenu tworzą wiązania do centrum metalicznego o charakterze bardziej kowalencyjnym niż ma to miejsce w soli potasowej. Natomiast jest wyraźna różnica w położeniu pasm symetrycznych i antysymetrycznych drgań rozciągających P-F, które w soli miedzi (II) wykazują wyższą energię niż w badanym związku. Niemniej jednak otrzymane dane wskazują na znacznie bardziej kowalencyjny charakter soli Ag(I) niż  $KPO_2F_2$ .

Tabela 32. Zestawienie liczb falowych pasm w widmie IR dla  $AgPO_2F_2$  wraz z ich przypisaniem oraz zestawieniem położenia pasm dla  $KPO_2F_2$  i  $Fe(PO_2F_2)_3$ .

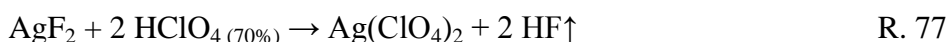
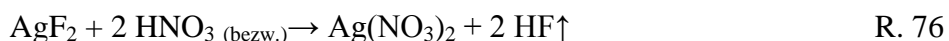
| $AgPO_2F_2$                                   | $KPO_2F_2$ <sup>113</sup>                           | $Cu(PO_2F_2)_2$ <sup>113</sup>                                  | Przypisanie <sup>113</sup>                      |
|---|---|---|---|
| 1269 m, sh<br>1233 vs<br>1217 s               | 1332 s<br>( $v_{as} PF_2 + \delta PO_2$ )<br>1310 s | 1289 sh<br>1263 s<br>1222 m (drg. komb.)<br>1212 m (drg. komb.) | $v_{as} PO_2$                                   |
| 1146 s<br>1120 s<br>1106 w, sh                | 1148 s  | 1167 s<br>1145 s  | $v_s PO_2$                                      |
| 935 s<br>919 s<br>910 w, sh                   | 850 s   | 974 s, sh<br>953 s  | $v_{as} PF_2$                                   |
| 872 m<br>867 s<br>860 m, sh                   | 832 s   | 904 s   | $v_s PF_2$                                      |
| 539 w<br>521 w, sh<br>509 m<br>495 m<br>485 m | 503 s<br>495 s                                      | 547 m, sh<br>529 m<br>497 m                                     | $\delta PO_2$<br>$\delta POF$                   |
| 360 w<br>355 w                                | 360 m   | 375 vw  | $\delta PF_2$                                   |
| 225 vw<br>153 m, br<br>101 w, br              |   |   | $v MO$ ,<br>drgania torsyjne<br>i drgania sieci |

## Rozdział 15. $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ i $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ : nadchloran srebra (II) oraz azotan srebra (II)

---

Wyniki badań reaktywności  $\text{AgF}_2$  wobec azotanów (V) i nadchloranów wykazały ich znaczną odporność na utlenianie.<sup>29</sup> Ponadto, badania roztworów wodnych wykazały istnienie kompleksów  $\text{Ag}(\text{II})$  zawierających ww. aniony.<sup>54,55</sup> Podjęto zatem próbę syntezy nadchloranu i azotanu srebra (II).

W trakcie badań poprzedzających wyznaczenie potencjalnych trwałych soli  $\text{Ag}(\text{II})$  przeprowadzono bezpośrednie reakcje pomiędzy  $\text{AgF}_2$  i bezwodnym  $\text{HNO}_3$  i 70% roztworem wodnym  $\text{HClO}_4$  (stosowanymi w dużym, przynajmniej 10-krotnym nadmiarze).<sup>213</sup> Równania spodziewanych reakcji przedstawiono poniżej.



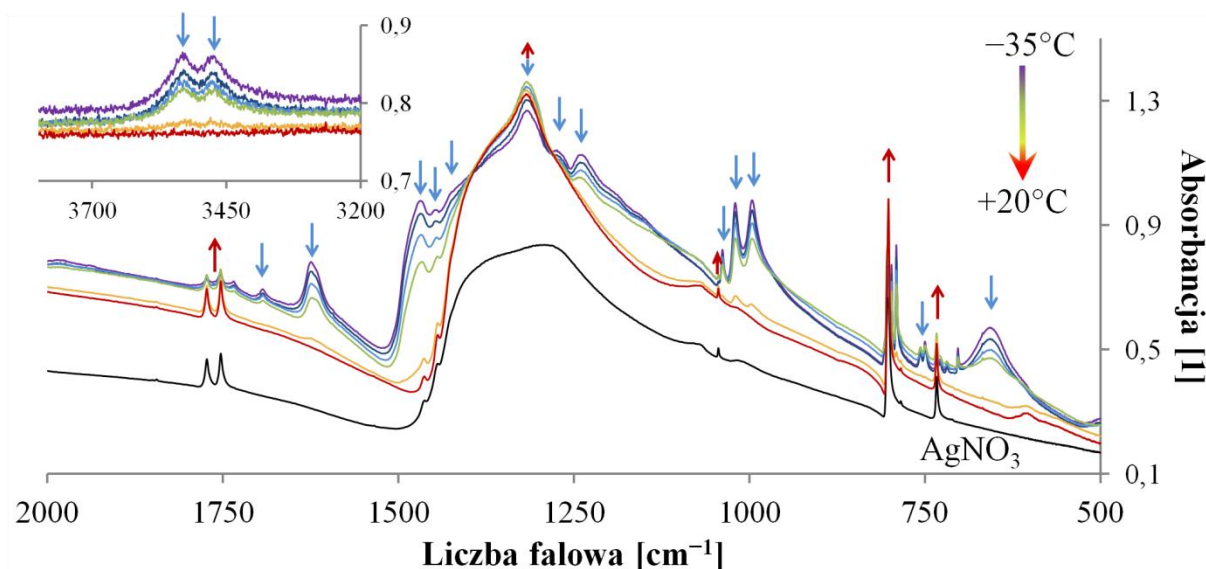
W czasie obu reakcji prowadzonych w  $-35^\circ\text{C}$  obserwowano powstanie ciemnej zawiesiny, która uległa odbarwieniu przy ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do, jak się szacuje, ok.  $-10^\circ\text{C}$ . Zdecydowano się powtórzyć ww. reakcje, jednak w linii próżniowej, dzięki czemu powstający produkt miał być wysuszony. Przypuszczano, że bez kontaktu z kwasem, powstająca sól będzie stabilna w temperaturze pokojowej.

Ze względu na skrajnie wybuchowy charakter bezwodnego  $\text{HClO}_4$ , zastosowano wyłącznie jego 70% roztwór wodny. Pomimo tak dużej zawartości wody w substracie nie musi zachodzić jej utlenianie przez  $\text{AgF}_2$ . Wynika to z faktu, że woda występuje głównie w sprotonowanej formie, co znacząco podnosi jej odporność na utlenianie. W przypadku kwasu azotowego, użyto czystego i bezbarwnego 100%  $\text{HNO}_3$ . W celu uniknięcia wybuchu, reakcję prowadzono jedynie na niewielkich ilościach dwufluorku srebra i kwasów (maksymalnie 60 mg  $\text{AgF}_2$  i 500 mg kwasu).

Nad  $\text{AgF}_2$  umieszczonym w reaktorze podłączonym do linii próżniowej zestalono nadmiar bezwodnego  $\text{HNO}_3$ . Następnie reaktor umieszczono w łaźni o temperaturze  $-40^\circ\text{C}$ . W wyniku tego kwas uległ stopieniu i powstała ciemna i gęsta zawiesina. W celu odparowania kwasu, podłączono układ do pompy próżniowej, a próbkę powoli ogrzano do temperatury  $-25^\circ\text{C}$ . Po kilku godzinach osuszania w takich warunkach zaobserwowano, że produkt jest stały i ma barwę ciemnobrązową lub czarną. Ze względu na nieznaczne zabarwienie FEP, odróżnienie tych kolorów w przypadku niedużej ilości próbki jest trudne.

Jedyną analizą, jaką udało się przeprowadzić dla tak otrzymanej próbki było wykonanie widma IR na okienkach z  $\text{AgCl}$ . W tym celu kuweta oraz okienka zostały schłodzone

wewnątrz komory rękawicowej do  $-35^{\circ}\text{C}$ , po czym nałożono na nie niewielką ilość powstałej w wyżej opisanej reakcji substancji, również schłodzonej do  $-35^{\circ}\text{C}$ . Pierwsze cztery widma zostały zarejestrowane w odstępie ok. 30 sekund, natomiast dwa ostatnie zostały wykonane po ok. 5 i 6 minutach od umieszczenia próbki w komorze pomiarowej spektrometru. Przypuszcza się, że próbka w trakcie mierzenia pierwszego widma miała temperaturę nieco wyższą niż  $-35^{\circ}\text{C}^*$ . Na ostatnim widmie przypuszczalnie uległa już ogrzaniu do temperatury pokojowej.



Rysunek 95. Widma IR produktu reakcji  $\text{AgF}_2$  i  $\text{HNO}_3$ . Kolejne pomiary wykonywane były w miarę ogrzewania próbki. Linia fioletowa przedstawia widmo dla najzimniejszej próbki (temperatura ok.  $-35^{\circ}\text{C}$ ), natomiast linia czerwona dla najcieplejszej. Widmo handlowego  $\text{AgNO}_3$ : czarna linia. Niebieskimi strzałkami zaznaczono pasma zanikające w miarę ogrzewania próbki, natomiast czerwonymi te, których intensywność rośnie wraz z temperaturą. Pasma przy  $1317\text{ cm}^{-1}$  wykazuje niemonotoniczne zachowanie, co oznaczono dwukolorową strzałką.

Otrzymane widma (Rysunek 95) świadczą o postępującym procesie rozkładu termicznego materiału znajdującego się na okienkach. Wraz ze wzrostem temperatury pasma zaznaczone niebieskimi strzałkami zanikają, natomiast intensywność pasm oznaczonych czerwonymi strzałkami rośnie. Zachowanie pasma przy  $1317\text{ cm}^{-1}$  jest niemonotoniczne, ponieważ początkowo zwiększa ono swoją intensywność, po czym następuje jego osłabienie. Punkty izobestyczne są położone przy  $1284\text{ cm}^{-1}$  i  $1394\text{ cm}^{-1}$ , sugeruje przemianę, w której uczestniczą tylko dwie fazy: substrat (niezidentyfikowany produkt reakcji R. 76) i produkt jego rozkładu. Ostatecznie w wyniku ogrzania próbki na okienkach, otrzymuje się jedynie  $\text{AgNO}_3$ . Jak wykazała obserwacja wizualna, ogrzanie produktu reakcji  $\text{AgF}_2$  i  $\text{HNO}_3$  prowadzi do jego stopienia i rozkładu do białej zawiesiny. Wraz z obecnością pasm przy  $3480\text{ cm}^{-1}$  i  $3537\text{ cm}^{-1}$  obserwacja ta potwierdza obecność  $\text{HNO}_3$  w próbce.

\* ze względu na krótki czas przebywania kuwety ze związkiem w temperaturze pokojowej. Wzrost temperatury w spektrometrze IR jest spowolniony przez niskie ciśnienie (rzędu  $2\text{ hPa}$ ) panujące w komorze pomiarowej.

Wynika stąd, że w  $-25^{\circ}\text{C}$  nie udało się odparować nieprzereagowanego  $\text{HNO}_3$ . Wynikać to może z utworzenia nasyconych roztworów soli  $\text{Ag(I)}$ , które uległy zestaleniu po odparowaniu części  $\text{HNO}_3$ . Kwas z próbki może też reagować z materiałem okienek ( $\text{AgCl}$ ), co tłumaczyłoby całkowity zanik pasm ok.  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Powstawanie  $\text{AgNO}_3$  jest najprawdopodobniej wynikiem rozkładu produktu o ciemnej barwie. Odpompowanie kwasu związanego w strukturze krystalicznej przy jednoczesnym zachowaniu niskiej temperatury może być niewykonalne przy obecnych możliwościach technicznych w laboratorium.

Analogiczna procedura skondensowania kwasu nad  $\text{AgF}_2$  nie była możliwa w przypadku kwasu nadchlorowego, ponieważ jego 70% wodny roztwór jest trudno lotny. Zatem przelano kwas do reaktora z  $\text{AgF}_2$  znajdującego się w ciekłym azocie. Po roztopieniu kwasu powstała czarna zawiesina. Próba odparowania kwasu w temperaturze  $-25^{\circ}\text{C}$  pod próżnią nie powiodła się ze względu na zbyt niską prężność par kwasu w tych warunkach. Po ogrzaniu do temperatury pokojowej mieszanina odbarwiła się pozostawiając białą gęstą zawiesinę.

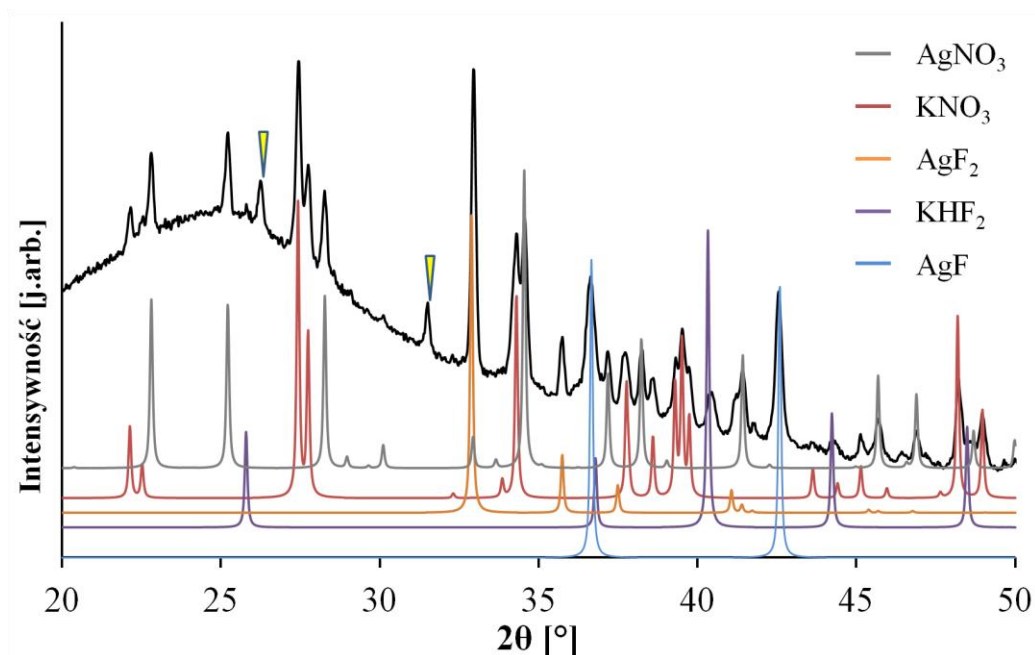
Kolejna próba otrzymania  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  wykorzystywała metodę mechanochemiczną polegającą na zmieleniu  $\text{AgF}_2$  i  $\text{KNO}_3$  (w stosunku molowym 1:2) w wyścielonym PTFE i schłodzonym do ok.  $-100^{\circ}\text{C}$  młynie. Ze względu na potencjalną wybuchowość nadchloranów, nie przeprowadzono analogicznej reakcji z użyciem  $\text{KClO}_4$ .

Operację tą wykonano w pięciu 2-minutowych mieleniach z odstępem na schłodzenie młyna przy pomocy ciekłego azotu. Równanie spodziewanej reakcji przedstawione jest poniżej.



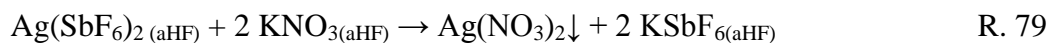
Produkt znajdujący się w jeszcze zimnym młynie miał barwę brązowo-szarą. W miarę ogrzewania do temperatury pokojowej obserwowano zmianę jego barwy na jaśniejszą. Proszek o barwie jasnobrązowej poddano analizie rentgenowskiej w kapilarze o średnicy 0,3 mm. Wykazuje on obecność zarówno nieprzereagowanych  $\text{AgF}_2$  i  $\text{KNO}_3$ , jak i  $\text{AgNO}_3$  oraz  $\text{AgF}$  i niewielką ilość  $\text{KHF}_2$ . Istnieją poza tym tylko dwa niezidentyfikowane refleksy zaznaczone na Rysunku 96.

Wobec obserwowanego jaśnienia produktu mielenia  $\text{AgF}_2$  i  $\text{KNO}_3$  oraz obserwacji w produkcie  $\text{AgNO}_3$ , istnieje duża szansa, że podczas mielenia tworzy się niezidentyfikowana sól zawierająca srebro, w tym na +2 stopniu utlenienia. Dokładną charakterystykę uniemożliwia brak aparatury pozwalającej na manipulację próbkami wrażliwymi na temperatury powyżej  $-25^{\circ}\text{C}$ .



Rysunek 96. Dyfraktogram produktu mielenia  $\text{AgF}_2$  i  $\text{KNO}_3$ . Zidentyfikowane sole zostały podpisane na rysunku. Niezidentyfikowane piki zostały zaznaczone żółtymi trójkątami.

Podjęto jeszcze jedną próbę syntezy (przeprowadzoną przez dr. Zorana Mazeja w Instytucie Józefa Stefana) wykorzystującą metatetyczną reakcję pomiędzy  $\text{KNO}_3$  lub  $\text{KClO}_4$  oraz  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  w bezwodnym HF. Spodziewane równania reakcji to:



Stechiometryczne ilości soli  $\text{Ag}(\text{II})$  oraz azotanu lub nadchloranu potasu zmieszano w reaktorze, po czym skondensowano nad tymi mieszaninami bezwodny HF. W przypadku reakcji z  $\text{KNO}_3$ , po stopieniu HF powstał czarny proszek. W miarę ogrzewania w łaźni alkoholowej mieszaniny reakcyjnej do  $-30^\circ\text{C}$  widać było wydzielające się pęcherzyki gazu z zawiesiny. Po ponownym schłodzeniu do  $-35^\circ\text{C}$ , produkt nie wydzielą już gazu. Podjęto próbę odpompowania pod próżnią aHF w tej temperaturze, jednak po godzinie produkt jest już nie czarny, ale szary. W trakcie przeniesienia w temperaturze pokojowej (około 30 sekund) reaktora do spektrometru ramanowskiego, produkt uległ całkowitemu rozkładowi. Na widmie zarejestrowano jedynie sygnały od  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{KSbF}_6$ . Jest to wynik zgodny z otrzymanym dla zmielonej mieszaniny  $\text{AgF}_2$  i  $\text{KNO}_3$ , w której również otrzymano produkt nietrwały już w temperaturze poniżej  $0^\circ\text{C}$ . W obu przypadkach powstaje, sądząc po kolorze i nietrwałości termicznej, nieokreślona sól zawierająca  $\text{Ag}(\text{II})$  i anion azotanowy, jednak jej wysoka niestabilność nawet w niskich temperaturach nie pozwala na dokładną charakterystykę.

W przypadku nadchloranów, po stopieniu aHF powstał niebieski roztwór, co świadczy o obecności w nim jonu  $\text{Ag}^{2+}$ . Mieszaninę umieszczono w łaźni o temperaturze  $-40^\circ\text{C}$ . Po



kilku minutach roztwór gwałtownie odbarwił się i na dno reaktora wypadł ciężki biały osad. Na podstawie widma ramanowskiego stwierdzono, że jest to  $\text{AgClO}_4$ .

Z przedstawionych wyżej badań wynika, że  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$  najprawdopodobniej jest bardzo nietrwały zarówno termodynamicznie, jak i kinetycznie, nawet w temperaturach rzędu  $-40^\circ\text{C}$ . Sól zawierająca  $\text{Ag}(\text{II})$  i  $\text{NO}_3^-$  z pewnością istnieje, o czym świadczą wyniki wszystkich trzech prób syntezy, jednak jej charakterystyka wymaga operowania w temperaturach nie przekraczających  $-40^\circ\text{C}$  lub nawet niższych, co jest niezwykle trudnym do zrealizowania przedsięwzięciem.

## Rozdział 16. Podsumowanie

---

Przedstawione wyżej wyniki obejmują charakteryzację w sumie 11 związków srebra, z czego sześć zawiera srebro na +2 stopniu utlenienia. Strukturę krystaliczną wyznaczono dla pięciu soli Ag(II):  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  oraz dla  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ . W każdym z tych przypadków sąsiednie atomy Ag(II) łączą się wyłącznie przy pomocy mostków Ag-O-X-O-Ag (X = P, S), natomiast nie spotyka się mostków Ag(II)-O-Ag(II), analogicznych do tych, jakie są obecne w solach Cu(II), jak np.  $\text{CuSO}_4$ <sup>180</sup> czy  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ .<sup>111</sup> Srebro (II) jest w tych związkach koordynowane przez 4 atomy tlenu w postaci kwadratu ( $\text{AgSO}_4$ ) lub wydłużonego oktaedru. W strukturze  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  wyróżnić można jeden atom Ag(II), który posiada pięć atomów tlenu w swojej sferze koordynacyjnej. Tworzą one piramidę kwadratową, przy czym atom tlenu w jej wierzchołku jest najbardziej odległy od atomu srebra.

Właściwości magnetyczne ww. soli silnie zależą zarówno od kowalencyjności wiązania Ag(II)-O, jak i geometrii połączeń między sąsiednimi centrami paramagnetycznymi. W przypadku  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  oraz  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  nadwymiana odbywa się na ścieżce Ag-OO-Ag z pominięciem atomu siarki. Przypuszczalnie analogiczna sytuacja ma miejsce dla  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ , jednak wymaga to potwierdzenia obliczeniami kwantowomechanicznymi. Wartości stałych sprzężeń wahają się od -37,4 meV dla  $\text{AgSO}_4$  do +1,0 meV dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ . W przypadku difluorofosforanu sprzężenie jest słabe i najprawdopodobniej ferromagnetyczne. Zgodnie z oczekiwaniami, istnieje silny związek pomiędzy siłą sprzężenia magnetycznego a strukturą krystaliczną. W przypadku, kiedy mostki łączące sąsiednie centra paramagnetyczne są zbliżone do liniowych, obserwuje się silne sprzężenie antyferromagnetyczne. W przypadku, gdy są one znacznie wygięte (do 90°), sprzężenie jest słabe i ferromagnetyczne. Są to obserwacje zgodne z przewidywaniami reguł Goodenougha-Kanamoriego-Andersona.

Wszystkie sole tlenkowe Ag(II) wykazują niewielką trwałość termiczną i rozkładają się egzotermicznie do odpowiednich soli Ag(I) w temperaturach nie wyższych niż 140°C. Produkty rozkładu są nietypowe dla danej grupy soli, czego najlepszym przykładem jest  $\text{AgSO}_4$ , który powyżej 120°C wydziela tlen z utworzeniem  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Mechanizm tej reakcji jest nieznany.

W toku badań scharakteryzowano także sole srebra (I), które stanowiły zanieczyszczenia lub produkty rozkładu soli srebra (II). Znajdują się wśród nich  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AgHSO}_4$ ,  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  oraz  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . W przypadku dwóch ostatnich wyznaczono ich strukturę krystaliczną z danych proszkowych. Należy wspomnieć, że  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  jest pierwszym poznany trifluorometanodisiarczanem.

Ze względu na nietrwałość otrzymanych produktów, nie powiodły się próby charakteryzacji soli Ag(II) zawierających aniony azotanowe (V) i nadchloranowe.

W Tabeli poniżej zamieszczono podsumowanie wybranych właściwości scharakteryzowanych soli Ag(II).

*Tabela 33. Zestwienie właściwości scharakteryzowanych w niniejszej rozprawie soli tlenowych Ag(II). AFM i FM oznaczają sprzężenie, odpowiednio, antyferromagnetyczne i ferromagnetyczne.*

|   | <b>AgSO<sub>4</sub></b>  | <b>Ag(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub></b>                            | <b>Ag<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>4</sub><sup>49</sup></b>   | <b>Ag(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>                               | <b>Ag<sub>9</sub>(PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>14</sub></b> | <b>„Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”</b> | <b>AgSO<sub>4</sub> + SO<sub>3</sub></b>  |
|---|--|---|---|---|---|---|---|
| <b>Temp. rozkładu</b>                     | 110°C  | 70°C  | 75°C  | 50°C  | 140°C   | < 0°C                                   | 70°C  |
| <b>Produkty rozkładu termicznego</b>      | Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , O <sub>2</sub> | AgSO <sub>3</sub> F, S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F <sub>2</sub> | AgSO <sub>3</sub> F, S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F <sub>2</sub> | AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> + prod. rozkł. 'SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> | AgPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , POF <sub>3</sub>             | AgNO <sub>3</sub> + prod. gazowe        | Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <b>Sprzężenie magnetyczne [J] = [meV]</b> | 1D AFM<br><i>J</i> = -37,8                                     | 2D AFM<br><i>J</i> = 1  | 1D AFM<br><i>J</i> = -30  | 1D AFM<br><i>J</i> = -18  | Słabe, FM<br>T <sub>c</sub> < 5 K                               | Nieznane                                | Słabe, FM<br>T <sub>c</sub> < 14 K  |



## Rozdział 17. Perspektywy dalszych badań

---

Przedstawiona w niniejszej pracy charakterystyka soli tlenowych srebra (II) w niektórych przypadkach wymaga uzupełnienia. Dotyczy to zwłaszcza  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ , dla którego należy wykonać widmo Ramana oraz udokładnić strukturę krystaliczną na podstawie lepszego dyfraktogramu. Dokładnej analizy wymagają także produkty reakcji  $\text{AgSO}_4$  z  $\text{SO}_3$  oraz  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$  i  $\text{KNO}_3$ . Istotne będzie wykonanie obliczeń DFT dla wszystkich trzech ww. związków w celu zrozumienia ich właściwości magnetycznych. Uzasadnione wydaje się być również dokładne określenie mechanizmu rozkładu termicznego  $\text{AgSO}_4$ .

Ze względu na wysoką reaktywność  $\text{Ag(II)}$ , ciekawym rozszerzeniem opisanych wyżej badań byłoby określenie reaktywności otrzymanych soli srebra (II) względem związków organicznych i nieorganicznych. W przypadku, gdy niektóre z nich okażą się cennymi reagentami w syntezie chemicznej, niezwykle istotne stałoby się opracowanie metod syntezy tych soli  $\text{Ag(II)}$  na większą skalę przy użyciu łatwiej dostępnych odczynników.

Dla nowego rodzaju soli – trifluorometanodisiarczanów – warto podjąć syntezę pochodnych innych niż srebrów, określenie ich charakterystyki oraz zbadanie pod kątem możliwych aplikacji. Do tej pory stwierdzono, że  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  wykazuje łatwość do wydzielania  $\text{SO}_3$ , co może mieć zastosowanie w syntezie chemicznej. Konieczne będzie także udokładnienie struktury  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  z wykorzystaniem lepszych danych dyfrakcyjnych.

Obserwacja, że aniony tworzące trwałe związki z  $\text{Ag(II)}$  zazwyczaj tworzą trwałe (zwykle w temperaturach poniżej  $0^\circ\text{C}$ ) sole z  $\text{Xe(II)}$  skłania do podjęcia próby otrzymania  $\text{XeSO}_4$ , co byłoby cennym wkładem do chemii gazów szlachetnych.

Przez analogię do trójskładnikowych fluorosiarczanów, jak np.  $\text{K}_2\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_4$ , można podjąć próbę syntezy analogicznej soli zawierającej anion siarczanowy,  $\text{K}_2\text{Ag}(\text{SO}_4)_2$ . Wprowadzenie bardziej zasadowych soli do struktury  $\text{AgSO}_4$  może spowodować pojawienie się ciekawych właściwości magnetycznych, znacznie różnych niż w wyjściowym siarczanie srebra (II), podobnie jak to się ma z  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$  i  $\text{K}_2\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_4$  czy  $\text{Ag}^{\text{I}}_2\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ .<sup>11</sup>

## Rozdział 18. Bibliografia

---

- <sup>1</sup> M. S. Ebert, E. L. Radowskas, J. C. Frazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 3057–3059.
- <sup>2</sup> S. A. Cotton, *Chemistry of Precious Metals*, Wyd. 1, Blackie Academic and Professional, **1997**.
- <sup>3</sup> J. G. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, Wyd. 16, McGraw-Hill, **2005**.
- <sup>4</sup> P. Fisher, G. Roult, D. Schwarzenbach, *J. Phys. Chem. Solids*, **1971**, 32, 1641–1647.
- <sup>5</sup> B. K. Sharma, “Nuclear and Radiation Chemistry”, Wyd. 7, GOEL Publishing House, **2001**.
- <sup>6</sup> W. Grochala, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2742–2781.
- <sup>7</sup> W. Grochala, *J. Mol. Model.* **2005**, 11, 323–329.
- <sup>8</sup> J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B Condens. Matter.* **1986**, 2, 189–193.
- <sup>9</sup> L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 4260–4263.
- <sup>10</sup> W. Grochala, A. Porch, P. P. Edwards, *Solid State Commun.* **2004**, 130, 137–142.
- <sup>11</sup> P. C. Leung, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1765–1772.
- <sup>12</sup> P. C. Leung, K. C. Lee, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 326–329.
- <sup>13</sup> W. Grochala, *J. Fluor. Chem.* **2008**, 129, 82–90.
- <sup>14</sup> P. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2608–2616.
- <sup>15</sup> A. F. Clifford, W. D. Pardieck, M. W. Wadley, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3241–3245.
- <sup>16</sup> B. Žemva, R. Hagiwara, W. J. Casteel Jr. K. Lutar, A. Jesih, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4846–4849.
- <sup>17</sup> G. Lucier, C. Shen, W. J. Casteel Jr., L. Chacon, N. Bartlett, *J. Fluor. Chem.* **1995**, 72, 157–163.
- <sup>18</sup> W. Grochala, R. G. Edgell, P. P. Edwards, Z. Mazej, B. Žemva, *ChemPhysChem.* **2003**, 4, 997–1001.
- <sup>19</sup> L. Puškar, H. Cox, A. Goren, G. D. C. Aitken, A. J. Stace, *Faraday Discuss.* **2003**, 124, 259–273.
- <sup>20</sup> E. A. Baturina, Y. A. Luk'yanychev, L. N. Rastorguev, *Zh. Strukt. Khim.* **1966**, 7, 627–628.
- <sup>21</sup> A. Jesih, K. Lutar, B. Žemva, B. Bachmann, S. Becker, B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 77–83.
- <sup>22</sup> Rysunki wszystkich struktur krystalicznych zostały wykonane w programie Vesta 3: K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1272–1276.
- <sup>23</sup> B. Žemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel Jr. A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Von Dreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4192–4198.
- <sup>24</sup> R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 63–87.
- <sup>25</sup> C. Shen, B. Žemva, G. M. Lucier, O. Graudejus, J. A. Allman, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4570–4577.
- <sup>26</sup> J. Romiszewski, W. Grochala, L. Stolarczyk, *J. Phys. Cond. Matter.* **2007**, 19, 116206–116218.

- <sup>27</sup> R. Fischer, B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2592–2596.
- <sup>28</sup> D. Grzybowska, P. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **2008**, 72, 1729–1746.
- <sup>29</sup> P. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2608–2616.
- <sup>30</sup> Von B. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 37–41.
- <sup>31</sup> R. Hoppe, G. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 376, 261–267.
- <sup>32</sup> *Advanced Inorganic Fluorides*, Red. T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud, Elsevier, **2000**.
- <sup>33</sup> J. Tong, F. Kraus, J. Köhler, A. Simon, J. Liu, M.–H. Whangbo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1118–1121.
- <sup>34</sup> O. Graudejus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 662, 1549–1556.
- <sup>35</sup> D. Kurzydłowski, M. Derzsi, A. Budzianowski, Z. Jagličić, W. Koźmiński, Z. Mazej, W. Grochala, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2919–2925.
- <sup>36</sup> Z. Mazej, E. Goreschnik, Z. Jagličić, B. Gawel, W. Łasocha, D. Grzybowska, T. Jaroń, D. Kurzydłowski, P. J. Malinowski, W. Koźmiński, *CrystEngComm* **2009**, 11, 1702–1710.
- <sup>37</sup> D. Kurzydłowski, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, **2012**.
- <sup>38</sup> D. Kurzydłowski, W. Grochala, *Dalton Trans.* praca w druku, **2012**.
- <sup>39</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Silver-oxide\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/Silver-oxide_battery), stan na 12.10.2012.
- <sup>40</sup> J. A. McMillan, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 65–80.
- <sup>41</sup> B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 77–78.
- <sup>42</sup> G. I. N. Waterhouse, J. B. Metson, G. A. Bowmaker, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3310–3322.
- <sup>43</sup> M. B. Robin, K. Anders, T. H. Geballe, N. A. Kuebler, D. B. McWhan, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 917–919.
- <sup>44</sup> A. C. Gossard, D. K. Hindermann, M. B. Robin, N. A. Kuebler, T. H. Geballe, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7121–7123.
- <sup>45</sup> W. Levason, M. D. Spicer, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76, 45–120.
- <sup>46</sup> K. Andres, N. A. Kuebler, M. B. Robin, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 1747–1748.
- <sup>47</sup> M. S. R. Cader, R. C. Thompson, F. Aubke, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 164, 438–440.
- <sup>48</sup> K. C. Lee, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 2473–2477.
- <sup>49</sup> T. Michałowski, P. J. Malinowski, M. Derzsi, Z. Mazej, Z. Jagličić, P. Leszczyński, W. Grochala, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 16, 2508–2516.
- <sup>50</sup> P. C. Leung, F. Aubke, *J. Fluor. Chem.* **1979**, 14, 347–349.
- <sup>51</sup> A. A. Noyes, J. L. Hoard, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1221–1229.
- <sup>52</sup> E. Mentasti, C. Baiocchi, J. J. Coe, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 54, 131–157.
- <sup>53</sup> J. A. McMillan, B. Smaller, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1698–1701.
- <sup>54</sup> A. K. Indrayan, S. K. Mishra, Y. K. Gupta, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 450–454.
- <sup>55</sup> M. Matheswaran, S. Balaji, S. J. Chung, I. S. Moon, *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, 13, 231–236.
- <sup>56</sup> G. A. Reschnitz, S. B. Zamochnick, *Talanta*, **1964**, 11, 1645–1650.

- <sup>57</sup> G. A. Reschnitz, S. B. Zamochnick, *Talanta*, **1965**, *12*, 479–483.
- <sup>58</sup> Q–M Wang, T. W. Mak, *ChemComm.* **2001**, 807–808.
- <sup>59</sup> M. O. Kestner, A. L. Allred, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7189–7189.
- <sup>60</sup> M. G. B. Drew, R. W. Matthews, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1405–1410.
- <sup>61</sup> S. Kandaiah, I. Halasz, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4009–4012.
- <sup>62</sup> G. W. Fowles, R. W. Matthews, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1108–1113.
- <sup>63</sup> J. L. Manson, K. H. Stone, H. I. Southerland, T. Lancaster, A. J. Steele, S. J. Blundell, F. L. Pratt, P. J. Baker, R. D. McDonald, P. Sengupta, J. Singleton, P. A. Goddard, C. Lee, M.-H. Whangbo, M. M. Warter, C. H. Mielke, P. W. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4590–4591.
- <sup>64</sup> J. L. Manson, T. J. Woods, S. H. Lapidus, P. W. Stephens, H. I. Southerland, V. S. Zapf, J. Singleton, P. A. Goddard, T. Lancaster, A. J. Steele, S. J. Blundell, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1989–1991.
- <sup>65</sup> P. J. Leszczyński, A. Budzianowski, M. Drezsi, Ł. Dobrzycki, M. K. Cyrański, W. Grochala, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 396–402.
- <sup>66</sup> S. Kandaiah, E.–M. Peters, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2483–2486.
- <sup>67</sup> J. L. Shaw, J. Wolowska, D. Collison, J. A. K. Howard, E. J. L. McInnes, J. McMaster, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13827–13839.
- <sup>68</sup> D. Huang, A. J. Blake, J. L. McInnes, J. McMaster, E. S. Davies, C. Wilson, J. Wolowska, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2008**, 1305–1307.
- <sup>69</sup> N. F. Hall, *J. Chem. Ed.* **1940**, *17*, 124–128.
- <sup>70</sup> N. F. Hall, J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3062–3070.
- <sup>71</sup> C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677.
- <sup>72</sup> L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.
- <sup>73</sup> R. M. Pagni, *Found. Chem.* **2009**, *11*, 43–50.
- <sup>74</sup> R. A. Cox, K. Yates, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2225–2243.
- <sup>75</sup> N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Wyd. 2, Butterworth–Heinemann, **1998**.
- <sup>76</sup> <http://resources.schoolscience.co.uk/johnsonmatthey/page9.htm>, stan na 29.09.2012.
- <sup>77</sup> B. Žemva, *Mol. Inorg. Chem.* **1998**, 151–156.
- <sup>78</sup> K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3122–3124.
- <sup>79</sup> X. Wang, L. Andrews, S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8371–8375.
- <sup>80</sup> I.–C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3690–3693.
- <sup>81</sup> B. Weinstock, H. H. Claassen, J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5832.
- <sup>82</sup> J. F. Lehmann, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 1–39.
- <sup>83</sup> *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Red. Georg Brauer, Academic Press, **1963**.
- <sup>84</sup> T. E. Thorpe, W. Kirman, *J. Chem. Soc., Trans.* **1892**, *61*, 921–924.
- <sup>85</sup> J. Barr, R. J. Gillespie, R. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1968**, *3*, 1149–1156.
- <sup>86</sup> R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5173–5178.



- <sup>87</sup> F. Mistry, Praca doktorska, Uniwersytet Kolumbii Brytyjskiej, **1993**.
- <sup>88</sup> N. Bartlett, M. Wechsberg, G. R. Jones, R. D. Burbank, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1124–1127.
- <sup>89</sup> M. Wechsberg, P. A. Bulliner, F. O. Sladky, R. Mews, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3063–3070.
- <sup>90</sup> D. D. Des Marteau, M. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2641–2644
- <sup>91</sup> A. A. Woolf, *J. Chem. Soc. A* **1967**, *97*, 355–358.
- <sup>92</sup> S. P. Mallela, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2969–2975.
- <sup>93</sup> P. J. Malinowski, W. Grochala, dane nieopublikowane.
- <sup>94</sup> S. D. Brown, G. L. Gard, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1975**, *11*, 19–21.
- <sup>95</sup> D. D. Des Marteau, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 416–417.
- <sup>96</sup> J. N. Brazier, A. A. Woolf, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 99–100.
- <sup>97</sup> K. O. Christe, R. D. Wilson, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3046–3049.
- <sup>98</sup> R. D. Howells, J. D. McCown, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 69–92.
- <sup>99</sup> S. Mukhopadhyay, A. T. Bell, R. V. Srinivas, G. S. Smith, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 660–662.
- <sup>100</sup> <http://www.chemcas.com/material/cas/archive/1493-13-6.asp>, stan na 27.09.2012.
- <sup>101</sup> G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar, *Superacid Chemistry*, Wyd.. 2, John Wiley&Sons, **2009**.
- <sup>102</sup> S. P. Mallela, J. R. Sams, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3305.
- <sup>103</sup> C. C. Addison, *Chem. Rev.* **1980**, 21–39.
- <sup>104</sup> W. Reed, Praca doktorska, Uniwersytet Kolumbii Brytyjskiej, **1968**.
- <sup>105</sup> M. Eisenberg, D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1901–1904.
- <sup>106</sup> W. Lange, R. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1280–1281.
- <sup>107</sup> P. A. Bernstein, F. Hohorst, M. Eisenberg, D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **1972**, *10*, 1549–1551.
- <sup>108</sup> R. W. Harrison, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1783–1787.
- <sup>109</sup> R. W. Harrison, R. C. Thompson, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1775–1780.
- <sup>110</sup> J. Trotter, S. H. Whitlow, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1383–1386.
- <sup>111</sup> M. J. Begley, M. F. A. Dove, R. C. Hibbert, N. Logan, M. Nunn, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2433–2436.
- <sup>112</sup> S. Schneider, A. Vij, J. A. Sheehy, F. S. Tham, T. Schroer, K. O. Christe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 631–637.
- <sup>113</sup> T. H. Tan, praca doktorska, Uniwersytet Kolumbii Brytyjskiej, **1970**.
- <sup>114</sup> Von J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *358*, 13–20.
- <sup>115</sup> L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso–Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659–7663.
- <sup>116</sup> K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluor. Chem.* **2000**, *101*, 151–153.

- <sup>117</sup> L. O. Müller, D. Himmer, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7659–7663.
- <sup>118</sup> G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2413–2429.
- <sup>119</sup> R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5083–5087.
- <sup>120</sup> D. F. Smith, C. Brown, *J. Power Sources*, **2001**, 96, 121–127.
- <sup>121</sup> [http://www.saftbatteries.com/Technologies\\_Silver\\_AgOAl\\_334/Language/en-US/Default.aspx](http://www.saftbatteries.com/Technologies_Silver_AgOAl_334/Language/en-US/Default.aspx), stan na 10.10.2012.
- <sup>122</sup> J. M. Anderson, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1651–1659.
- <sup>123</sup> C. Walling, D. M. Camaioni, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3266–3271.
- <sup>124</sup> M. Fleischmann, D. Pletcher, A. Rafinski, *J. Appl. Electrochem.* **1971**, 1, 1–7.
- <sup>125</sup> T. Raju, S. J. Chung, K. C. Pillai, I. S. Moon, *Clean* **2008**, 36, 476–481.
- <sup>126</sup> S. J. Chung, K. Chandrasekara, I. S. Moon, *Sep. Pur. Technol.* **2009**, 65, 156–163.
- <sup>127</sup> A. Zweig, R. G. Fischer, J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3597–3603.
- <sup>128</sup> W. S. Struve, A. F. Benning, F. B. Downing, R. T. Lulek, W. V. Wirth, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, 39, 352–354.
- <sup>129</sup> A. A. Goryunkov, V. Y. Markov, O. V. Boltalina, B. Žemva, A. K. Abdul-Sada, R. Taylor, *J. Fluor. Chem.* **2001**, 112, 191
- <sup>130</sup> A. A. Tuinman, P. Mukherjee, J. A. Adcock, R. L. Hettich, R. N. Compton, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7584–7589.
- <sup>131</sup> T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated, Volume 1*, National Bureau of Standards, **1972**, 1–160.
- <sup>132</sup> P. M. A. Sherwood, *Vibrational spectroscopy of solids*, Cambridge University Press, **1972**.
- <sup>133</sup> R. Savoie, P. A. Giguère, *J. Can. Chem.* **1964**, 42, 277–287.
- <sup>134</sup> B. N. Mehrotra, T. Hahn, W. Eysel, H. Roepke, A. Illguth, *Neues Jb. Miner. Monat.* **1978**, 408–421.
- <sup>135</sup> P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79–83.
- <sup>136</sup> A. Guagliardi, Summer School on Structure Determination from Powder Diffraction Data, Paul Scherrer Institute, czerwiec **2012**.
- <sup>137</sup> W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, 19, 267–272.
- <sup>138</sup> P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, 26, 98–100.
- <sup>139</sup> *Powder Diffraction. Theory and Practice*, Red. R. E. Dinnebier, S. J. L Billinge, The Royal Society of Chemistry, **2008**.
- <sup>140</sup> H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65–71.
- <sup>141</sup> H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, 31, 333–343.
- <sup>142</sup> R. B. Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 1084–1089.
- <sup>143</sup> R. B. Von Dreele, P. W. Stephens, G. D. Smith, R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. D* **2000**, 56, 1549–1553.
- <sup>144</sup> V. Favre-Nicolin, R. Cerny *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 734–743.

- <sup>145</sup> I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244–247.
- <sup>146</sup> [http://www.iucr.org/\\_\\_data/assets/file/0018/59004/bvparm2011.cif](http://www.iucr.org/__data/assets/file/0018/59004/bvparm2011.cif), stan na 29.09.2012.
- <sup>147</sup> G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Ed.* **2008**, *85*, 532–536.
- <sup>148</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Maglev>, stan na 14.10.2012.
- <sup>149</sup> <http://pl.wikipedia.org/wiki/TGV>, stan na 14.10.2012.
- <sup>150</sup> L. Tauxe, *Paleomagnetic Principles and Practice*, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, **2002**.
- <sup>151</sup> J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **1964**, *135*, A640–A658.
- <sup>152</sup> D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B*, **2000**, *61*, 9558–9606.
- <sup>153</sup> W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1415–1421.
- <sup>154</sup> P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350–356.
- <sup>155</sup> C. N. R. Rao, B. Prakash, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand.* **1975**, *56*, 1–28.
- <sup>156</sup> C. W. F. T. Pistorius, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 2167–2171.
- <sup>157</sup> H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **1956**, *57*, 217–221.
- <sup>158</sup> Y. Li, Y. Cheng, Y. Ye, R. Shen, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *102*, 605–608
- <sup>159</sup> *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 5*, Red. M. E. Brown, P. K. Gallagher, Elsevier, **2008**.
- <sup>160</sup> S. Ebnesajjad, *Fluoroplastics, Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers*, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, **2003**.
- <sup>161</sup> S. Ebnesajjad, P. R. Khaladkar, *Fluoropolymers Applications In Chemical Processing Industries*, William Andrew Publishing/Plastics Design Library **2005**.
- <sup>162</sup> S. Ebnesajjad, *Fluoroplastics, Volume 1: Non-melt Processible Fluoropolymers*, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, **2000**.
- <sup>163</sup> H. W. Schmidt, *Handling and use of fluorine and fluorine-oxygen mixtures in rocket systems*, NASA, Waszyngton, 1967.
- <sup>164</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Chlorargyrite>, stan na 10.10.2012.
- <sup>165</sup> M. A. Neumann, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 356–365.
- <sup>166</sup> V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, **2006**. Jana2006. The crystallographic computing system, Instytut Fizyki, Praga, Republika Czeska.
- <sup>167</sup> G. Baldinozzi, J. F. Béar, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 128–129.
- <sup>168</sup> J. F. Béar, P. Lelann, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1–5.
- <sup>169</sup> A. Altomare, R. Caliendo, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 1025–1028.
- <sup>170</sup> A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197–1202.
- <sup>171</sup> K. C. Lee, Praca doktorska, Uniwersytet Kolumbii Brytyjskiej, **1980**.
- <sup>172</sup> Z. Mazej, *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 1723–1733.

- <sup>173</sup> P.J. Malinowski, M. Derzsi, B. Gawel, W. Łasocha, Z. Jagličić, Z. Mazej, W. Grochala, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1683–1686.
- <sup>174</sup> P. J. Malinowski, M. Derzsi, A. Budzianowski, P. Leszczyński, B. Gawel, Z. Mazej, W. Grochala, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10524–10527.
- <sup>175</sup> M. Derzsi, P. J. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Vib. Spectrosc.* **2011**, *57*, 334–337.
- <sup>176</sup> M. Derzsi, A. Budzianowski, V. V. Struzhkin, P. J. Malinowski, P. J. Leszczyński, Z. Mazej, W. Grochala, praca przyjęta do druku w *CrystEngComm*, DOI: 10.1039/C2CE26282G.
- <sup>177</sup> Z. Mazej, M. Ponikvar-Svet, J. F. Liebman, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, *J. Fluor. Chem.* **2009**, *130*, 788–791.
- <sup>178</sup> M. Derzsi, K. Dymkowski, W. Grochala, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1683–1686.
- <sup>179</sup> W. Grochala, M. K. Cyrański, M. Derzsi, T. Michałowski, P. J. Malinowski, Z. Mazej, D. Kurzydłowski, W. Koźmiński, A. Budzianowski, P. J. Leszczyński, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2034–2047.
- <sup>180</sup> M. Wildner, G. Geister, *Mineral. Petrol.* **1988**, *39*, 201–209.
- <sup>181</sup> T. Dahmen, P. Rittner, S. Boeger-Seidl, R. Gruehn, *J. Alloy Compd.* **1994**, *216*, 11–19.
- <sup>182</sup> T. Michałowski, W. Grochala, dane nieopublikowane.
- <sup>183</sup> M. A. M. Abu-Youssef, A. Escuer, D. Gatteschi, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, R. Vincente, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5716–5723.
- <sup>184</sup> F. Jameel, F. Jasim, *Thermochim. Acta*, **1985**, *86*, 155–162
- <sup>185</sup> G. J. Kruger, C. W. F. T. Pistorius, A. M. Heyns, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 2916–2918.
- <sup>186</sup> D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 524–530.
- <sup>187</sup> A. Sietwe, E. Kemnitz, S. Troyanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 329–335.
- <sup>188</sup> H. Flood, T. Förland, *Acta Chim. Scand.* **1947**, 781–789.
- <sup>189</sup> G. Krüger, M. Büttner, E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 83–87.
- <sup>190</sup> G. E. Walrafen, D. E. Irish, T. F. Young, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 662–670.
- <sup>191</sup> K. Ståhl, T. Balic-Zunic, F. da Silva, K. M. Eriksen, R. W. Berg, R. Fehrmann, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1697–1704.
- <sup>192</sup> P. J. Leszczyński, dane nieopublikowane.
- <sup>193</sup> P. J. Malinowski, M. Derzsi, Z. Mazej, Z. Jagličić, P. Leszczyński, T. Michałowski, W. Grochala, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *16*, 2499–2507.
- <sup>194</sup> C. S. Alleyne, K. O. Mailer, R. C. Thompson, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 336–342.
- <sup>195</sup> J. Goubeau, J. B. Milne, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2321–2326.
- <sup>196</sup> S. P. Mellela, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 382–385.
- <sup>197</sup> M. Sirgist, materiały do wykładu fizyki statystycznej dostępne pod adresem [http://www.itp.phys.ethz.ch/education/lectures\\_hs12/StatPhys](http://www.itp.phys.ethz.ch/education/lectures_hs12/StatPhys), stan na 10.2012.
- <sup>198</sup> F. Mistry, Praca doktorska, Uniwersytet Kolumbii Brytyjskiej, **1993**.
- <sup>199</sup> E. L. Muetterties, D. D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5914–5918.
- <sup>200</sup> P. J. Malinowski, Z. Mazej, M. Derzsi, Z. Jagličić, J. Szydłowska, T. Gilewski, W. Grochala, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6871–6879.

- <sup>201</sup> R. Dinnebier, N. Sofina, L. Hildebrandt, M. Jansen, *Acta Crystallogr. B* **2006**, 62, 467–473.
- <sup>202</sup> L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1660–1666.
- <sup>203</sup> M. Bolte, H. W. Lerner, *Acta Crystallogr. E* **2001**, 57, m231–m232.
- <sup>204</sup> D. H. Johnston, D. F. Schriver, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1045–1047.
- <sup>205</sup> K. Boumizane, M. H. Herzog–Cance, D. J. Jones, J. L. Pascal, J. Potier, J. Roziere, *Polyhedron* **1991**, 10, 2757–2769.
- <sup>206</sup> R. E. Nofle, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1010–1012.
- <sup>207</sup> P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 281–289.
- <sup>208</sup> L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **2006**, 54, 3217–3223.
- <sup>209</sup> L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892–900.
- <sup>210</sup> C. O. Christe, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3918–3928.
- <sup>211</sup> E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 1725–1729.
- <sup>212</sup> M. Weil, M. Puchberger, E. Füglein, E. J. Baran, J. Vannahme, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 801–808.
- <sup>213</sup> P. J. Malinowski, *Praca magisterska, Uniwersytet Warszawski*, **2008**.